



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

VILLE OKSANEN
LÄMPÖKÄSITTELYN VAIKUTUS METALLIMATRIISIKOMPOSIITIN
RAKENTEESEEN JA OMINAISUUKSIIN
Diplomityö

Tarkastaja: professori (emeritus) Toivo Lepistö
Tarkastaja ja aihe hyväksytty Automaatio-, kone
ja materiaalitekniikan tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 9. joulukuuta 2009

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

OKSANEN, VILLE: Lämpökäsittelyn vaikutus metallimatriisikomposiitin rakenteeseen ja ominaisuuksiin

Diplomityö, 101 sivua, 0 liitesivua

Toukokuu 2014

Pääaine: Metallimateriaalit

Tarkastaja: professori (emeritus) Toivo Lepistö

Avainsanat: Duplex-teräs, liuotushehkus, metallimatriisikomposiitti, titaanikarbidi, SHS-valu

Tässä työssä tarkasteltiin uudentyyppisellä reaktiovalumenetelmällä valmistettujen, titaanikarbidierkaumilla pintalujitettujen austeniittis-ferriittisten ruostumattomien teräsvalujen mikrorakennetta, sitkeyttä ja korroosionkestävyyttä valutilaisena ja haitallisten erkaumien liuottamiseksi suoritettujen liuotushehkuslämpökäsittelyiden jälkeen. Valmistusmenetelmässä valumuottiin asetettiin reaktiivisia lähtöainepuristeita, joissa tapahtui valusulan luovuttaman lämmön ansiosta eksotermien, titaanista ja hiilestä titaanikarbidipartikkeleita muodostava reaktio.

Reaktiovalukokeissa muodostui titaanikarbidisten lujitepartikkelien lisäksi haitallisia karbidierkaumia sekä lujitekerrokseen että austeniittis-ferriittiseen pohjamateriaaliin. Hiiltä päätyi metallimatriisiin joko diffuusion seurauksena tai, kun lujitevalmistetta huuhtoutui valusulaan. Diffuusio johti lievään ja huuhtoutuminen runsaaseen karbidipitoisuuteen. Myös titaania päätyi pohjamateriaaliin, mutta se sitoutui hiilen sijasta tyypin muodostaen nitridierkaumia. Haitallisen karbidin lisäksi pohjamateriaalissa esiintyi metallienvälisiä erkaumia, joita muodostuu tyypillisesti korroosionkestävien terästen jäähtyessä hitaasti, ja jotka heikentävät materiaalin sitkeyttä ja korroosiokestävyyttä samoin kuin karbidierkaumat. Valutilaisten näytteiden taivutusmitat ja korroosiokestävyys suolavesialtistuksessa olivat heikot.

Lämpökäsittelykokeissa tutkittiin hehkuslämpötilan ja -ajan sekä sammutusmenetelmän vaikutusta. Alueilla, joissa hiiltä oli siirtynyt pohjamateriaaliin vain diffuusiomekanismilla, saavutettiin suhteellisen hyvä mikrorakenne, jossa esiintyi suhteellisen vähän karbideja, 20 minuutin hehkuksella 1120 °C lämpötilassa. Alueilla, joissa lujitevalmistetta oli huuhtoutunut valusulaan lievässä määrin, tyydyttävä mikrorakenne saavutettiin syvällä pohjamateriaalissa 60 minuutin liuotushehkuksella, mutta lujitekerroksen läheisyydessä pohjamateriaali jäi suhteellisen runsaskarbidiseksi. Tällaisilla alueilla pohjamateriaalin taivutusmitat parani liuoshehkuksella 1120 °C lämpötilassa joissain määrin 20 minuutissa ja merkittävästi 60 minuutissa. Alueilla, joissa lujitevalmistetta oli huuhtoutunut runsaasti, 180 minuutin liuotushehkus 1120 °C lämpötilassa ei riittänyt liuottamaan karbideja tyydyttävissä määrin edes kaukana lujitekerroksesta. Liuotushehkuslämpötilan korottaminen 1200 °C lämpötilaan paransi karbidin liukemista merkittävästi. Metallien väliset erkaumat hajaantuivat jo 10 minuutissa 1120 °C lämpötilassa. Veteen sammutettujen ja ilmassa jäädytettyjen näytteiden mikrorakenteissa ei havaittu eroja johtuen näytekalvojen pienestä koosta. 180 minuutin liuotushehkuksen jälkeen näytteissä ei havaittu merkkejä korroosiosta suolavesialtistuksessa.

Tutkituilla lämpökäsittelyillä ei kyetty liuottamaan haitallisia karbidierkaumia toivutussa määrin. Materiaalin valutilaista mikrorakennetta täytyisi pystyä parantamaan valujärjestelyä ja lähtöaineiden koostumusta muuttamalla, mutta liuotushehkus on silti välttämätön osa valmistusprosessia.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Materials Engineering

OKSANEN, VILLE: Effect of heat treatment on the microstructure and properties of a metal matrix composite

Master of Science Thesis, 101 pages, 0 appendix pages

May 2014

Major: Metal materials

Examiner: Professor (emeritus) Toivo Lepistö

Keywords: Duplex stainless steel, solution annealing, metal-matrix composite, titanium carbide, SHS casting

Microstructure, ductility and corrosion resistance of austenitic-ferritic corrosion resistant steel casting with titanium carbide particle-reinforced surface layers were characterized in the as-cast state and after solution annealing heat treatments, which were performed in order to dissolve deleterious precipitations. The samples were produced by a novel in-situ reaction casting route, in which inserts of reactant material were deposited to casting moulds, where the heat from liquid steel ignited an exothermic reaction between titanium and carbon, resulting in titanium carbide particles in steel matrix.

In addition to titanium carbide particles, deleterious carbide precipitations formed both in the reinforced surface layer and in the austenitic-ferritic substrate material. The formation of the deleterious carbide occurred by diffusion of carbon in solid steel matrix and by washing of some reactant material away with the liquid steel during casting, which resulted in remarkably higher amounts of carbides in the substrate material than precipitation through diffusion. Likewise, some titanium ended up in the substrate material. However, it formed nitrides instead of carbides. In addition to the carbides, deleterious intermetallic precipitations had formed in the substrate layer during slow cooling after casting. Both deleterious phases decrease the corrosion resistance and ductility of corrosion resistant steels, and the as-cast samples showed poor corrosion resistance in saline water and ductility in bending test.

Solution annealing test were performed with different annealing temperatures and times, and with different cooling methods. During solution annealing at 1120 °C, a relatively satisfying microstructure with quite low carbide content was achieved in 20 minutes in sample areas where carbon had ended up in the substrate only by diffusion. In the areas with moderate washing of the reactants, a satisfying microstructure was achieved at high distances from the reinforced layer in 60 minutes of annealing at 1120 °C. At these areas, the ductility had increased slightly in 20 minutes and remarkably in 60 minutes of solution annealing at 1120 °C. In the samples with substantial washing of the reactants, solution annealing at 1120 °C for 180 minutes was not enough to solute a satisfying amount of carbide. However, annealing at 1200 °C had resulted in higher solution ratio of the carbide. Due to small size of the samples, cooling in room temperature air did not affect the microstructure in relation to quenching to water. The intermetallic precipitations had dissolved in 10 minutes at 1120 °C. Signs of corrosion in saline water were not observed after solution annealing tests of 180 minutes.

In the present study, the carbides could not be dissolved satisfyingly. The casting method and compositions of the raw materials have to be developed further in order to produce low carbide content in the as-cast state. However, a solution annealing is a crucial procedure in the reaction casting process of corrosion resistant steel castings with titanium carbide particle reinforcement.

ALKUSANAT

Diplomityö on suoritettu Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksella osana Tekesin rahoittamaa projektia ”Valujen sula-lujiterajapintojen ymmärtäminen ja hallittujen FG-rakenteiden kehittäminen (SULA-TAJU)”. Haluan kiittää Tekesiä sekä projektiin osallistuneita tutkimuslaitoksia ja yrityksiä.

Haluan kiittää ohjaajiani, Jyri Tiusasta erityisesti opettamastaan innostuksesta tutkimustyöhön, ja Kati Valtosta kirjoitustyössä opastamisesta. Tarkastajaani Toivo Lepistöä tahdon kiittää avusta karakterisointimenetelmien valinnassa ja tulosten tulkinnassa. Laboratoriotyöskentelyssä sain apua myös Materiaaliopin laitoksen Juha Nykäseltä sekä Valimoinstituutin henkilökunnalta, mistä heille kuuluu kiitos.

Kaikkein suurimmat kiitokset haluan lausua puolisololleni Suville, joka on sietänyt, tukenut ja tökkinyt minua hellästi eteenpäin pitkäksi venähtäneen työn aikana.

Tampereella 16.4.2014

Ville Oksanen

SISÄLLYS

1	Johdanto.....	1
2	Duplex-teräkset.....	3
2.1	Duplex-terästen rakenne	3
2.2	Duplex-terästen haitalliset faasit	7
2.2.1	Haitalliset karbidit ja nitridit	7
2.2.2	Haitalliset metallienväliset yhdisteet	11
2.3	Duplex-terästen liuotushehkutus	15
2.4	Duplex-terästen mekaaniset ominaisuudet	15
2.4.1	Lujuusominaisuudet.....	16
2.4.2	Sitkeysominaisuudet	16
2.5	Duplex-terästen korroosionkestävyys	17
2.5.1	Pistekorroosio.....	18
2.5.2	Raerajakorroosio.....	19
3	Reaktiosynteesi	21
3.1	Reaktiosynteesin periaate	21
3.2	Metallimatriisikomposiittien valmistus reaktiosynteesillä	23
3.3	Reaktiosynteesimenetelmien vahvuudet ja heikkoudet.....	25
4	Titaanikarbidi metallimatriisikomposiiteissa.....	27
4.1	Titaanikarbidi lujitteena.....	27
4.1.1	Titaanikarbidi-metallimatriisikomposiittien valmistusmenetelmät... 27	
4.1.2	Titaanikarbidi-metallimatriisikomposiittien ominaisuudet.....	28
4.1.3	Terässulan ja titaanikarbidin välinen kostutus	29
4.2	Titaanikarbidilujitteiset korroosionkestävät teräskomposiitit.....	30
5	Tutkimusmenetelmät ja materiaalit.....	33
5.1	Materiaalit	33
5.1.1	Lujitevalmisteiden valmistus	33
5.1.2	Valukoenäytteiden valmistus	34
5.2	Näytteenvalmistus	36
5.3	Lämpökäsittely.....	37
5.4	Mikrorakenne- ja koostumustutkimukset	37
5.4.1	Pyyhkäisyelektronimikroskopia	37
5.4.2	Optinen mikroskopia	37
5.4.3	Optinen emissiospektrometria.....	38
5.5	Sitkeyskokeet	38
5.6	Korroosiokokeet	39
6	Tulokset ja niiden käsittely.....	41
6.1	Reaktiovalukoenäytteiden mikrorakenne valutilaisena	41
6.1.1	Lujitekerroksen mikrorakenne valutilaisena.....	43
6.1.2	Pohjamateriaalin mikrorakenne valutilaisena	47
6.1.3	Rajapinnan mikrorakenne valutilaisena.....	57

6.2	Liutushehkutuksen vaikutus mikrorakenteeseen.....	61
6.2.1	Referenssiliutushehkutuksen vaikutus mikrorakenteeseen.....	61
6.2.2	Liutushehkutusajan vaikutus mikrorakenteeseen.....	75
6.2.3	Liutushehkutuslämpötilan vaikutus mikrorakenteeseen.....	82
6.2.4	Jäähdytysmenetelmän vaikutus mikrorakenteeseen.....	84
6.3	Lämpökäsittelyiden vaikutus sitkeyteen.....	84
6.4	Lämpökäsittelyiden vaikutus korroosionkestävyyteen.....	87
7	Yhteenveto.....	92
	Lähteet.....	95

TERMIT, LYHENTEET, MERKINNÄT JA YKSIKÖT

Adiabaattinen lämpötila	Eksotermisen reaktion materiaaliin tuottama teoreettinen lämpötila, joka ei ota huomioon lämpöhukkaa
BSE-kuva	Takaisinsironneiden elektronien avulla tuotettu kuva, jossa kontrasti muodostuu alueellisista eroista keskimääräisessä atominumerossa
CPT	Kriittinen pistekorroosiolämpötila on sähkökemiallisesti määritetty lämpötila, jossa tietyissä olosuhteissa pistekorroosio alkaa edetä merkittävässä määrin
Duplex-teräs	Austeniittis-ferriittinen korroosionkestävä teräs, jossa ferriitti muodostaa yleensä matriisin
EDS-analyysi	Energiadispersiivisellä röntgen-spektroskoopilla tehty alkuaineanalyysi
Eksotermisen reaktio	Kemiallinen reaktio, joka tuottaa lämpöenergiaa
Eutektoidinen reaktio	Faasimuutos, jossa yksi kiinteä faasi muuttuu kahdeksi kiinteäksi faasiksi
FG-rakenne	Funktionaalisessa gradienttirakenteessa komposiitin rakenne muuttuu asteittain tai tasaisesti ilman selkeitä rajapintoja
Haitalliset karbidit	Haitalliset karbidit sitovat ruostumattomien terästen seosaineita heikentäen niiden korroosiokestävyyttä ja lujuutta
Herkistyminen	Haitallisten karbidierkaumien muodostuminen korroosionkestävään teräkseen
Insertti	Esimerkiksi valumuottiin asetettava lujitevalmiste
Isotermisen lämpökäsittely	Vakiolämpötilassa suoritettava lämpökäsittely
Kromiekvivalentti	Rautametalleissa ferriitinmuodostajina toimivien seosainesten yhteisvaikutusta kuvaava laskennallinen arvo
Liuotushehkutus	Lämpökäsittely, jolla pyritään hajaannuttamaan epätoivottuja faaseja metallista
Lähtöainevalmiste	Reaktiosynteesiä varten valmistettu esikappale, jossa eksotermisen reaktion kiinteät lähtöaineet sekä side- ja lisäaineet on puristettu haluttuun lähtötiiveyteen
Nikkeliequivivalentti	Rautametalleissa austeniitinmuodostajina toimivien seosainesten yhteisvaikutusta kuvaava laskennallinen arvo
Pistekorroosioindeksi	Ruostumattomien terästen seosainepitoisuuksiin perustuva laskennallinen arvio materiaalin pistekorroosiokestävyydestä
Reaktiosynteesi	Menetelmä, jossa valmistetaan eksotermisellä reaktiolla kiinteää materiaalia
Räjähdyssynteesi	Reaktiosynteesimenetelmä, jossa eksotermisen reaktion avulla voidaan yhtä aikaa koko valmistuksessa, koska ei ole riittäviä edellytyksiä reaktiorintaman etenemiseen materiaalin läpi

SHS	SHS eli itse-etenevä korkean lämpötilan synteesi on reaktiosynteesimenetelmä, jossa reaktiorintama etenee kappaleessa eksotermisen reaktion tuottaman energian avulla
Sideaine	Reaktiosynteesivalmisteen reagoimaton komponentti, joka muodostaa osan lopputuotteesta
Stabilointi	Teräksen seostaminen hiiltä ja typpeä sitovilla alkuaineilla, kuten titaanilla ja niobilla haitallisten karbidien ja nitridien muodostumisen ehkäisemiseksi
σ -faasi	Metallienvälinen yhdiste, joka sisältää runsaasti kromia, molybdeeniä ja rautaa
χ -faasi	Metallienvälinen yhdiste, joka sisältää enemmän molybdeeniä suhteessa σ -faasiin
(aq)	Vesiliuos
(Ti,Mo)C	Titaanikarbidi, johon on liuennut molybdeeniä
Cr ₂ N	Krominitridi
Cr _{eq}	Kromiekvivalentti
KOH	Kaliumhydroksidi
L	Sulafaasi
M ₂₃ C ₆	Korroosionkestävien terästen yleisin karbidifaasi, jossa esiintyy pääasiassa rautaa ja ferriitinmuodostajina toimivia seosaineita. M viittaa eri metalliatomeihin, joita karbidissa voi olla sitoutuneena
M ₇ C ₃	Korroosionkestävissä teräksissä harvinainen haitallinen karbidi
NaOH	Natriumhydroksidi
NH ₄ OH	Ammoniakki
Ni _{eq}	Nikkeliequivivalentti
PREN	Pistekorroosioindeksi
T ₀	Reaktiosynteesivalmisteen lähtölämpötila
T _{ad}	Adiabaattinen lämpötila
T _c	Reaktiolämpötila
TiC	Titaanikarbidi
T _{ig}	Reaktiosynteesin aktivoitusmislämpötila
TiN	Titaaninitridi
α	Matalassa lämpötilassa muodostuva ferriitti
γ	Austeniitti
γ_2	Sekundäärinen austeniitti
δ	Korkeassa lämpötilassa muodostuva ferriitti

1 JOHDANTO

Tämä työ on suoritettu osana SULA-TAJU-projektia, jossa pyrittiin kehittämään valukappaleiden liitosvalutekniikoilla valmistettavien lujitekerrosten ominaisuuksia. Tavoitteena oli parantaa muun muassa valukappaleiden kulumis- ja korroosiokestävyyttä. Projektissa tutkittiin reaktiivista liitoslujitusta, jossa valun yhteydessä tapahtuu lujitepartikkeleita muodostava kemiallinen reaktio, sekä materiaalien liitoslujitusta, jossa valusulan lämpö sulattaa lujitemateriaalikappaleen pintakerrosta tuottaen hitsausrajapinnan tapaisin liitoksen valu- ja lujitemateriaalien välille. Tämä työ liittyi reaktiivista liitosvalua tutkivaan osaprojektiin, jossa tutkittiin ruostumattoman duplex-valuteräksen sekä pallografiittivaluraudan reaktiivista lujitusta titaani-molybdeenikarbidilla (Ti,MO)C.

Reaktiovalututkimuksessa valmistettiin valukoesarjoja, joissa korroosionkestävään austeniittis-ferriittiseen eli *duplex*-teräkseen ASTM A 890 A4 tuotettiin valussa (Ti,MO)C-partikkeleita sisältävä pintakerros titaani-, molybdeeni- ja hiilijauheista valmistetun puristeen eksotermisellä reaktiolla. Duplex-teräs valittiin pohjamateriaaliksi projektiin osallistuneiden yritysten tarpeiden perusteella. Puriste oli sijoitettu valumuotoon, ja valusulan lämpö käynnisti SHS-reaktioksi kutsutun eksotermisen reaktion. Tavoitteena oli tuottaa pohjamateriaaliltaan puhtaasta duplex-teräksestä muodostuvia valukappaleita, joiden pinnassa olisi lujitepartikkeleita duplex-teräsmatriisissa.

Duplex-teräksiin muodostuu valukappaleen hitaan jäähtymisen aikana metallienvälisiä yhdisteitä, jotka heikentävät materiaalin sitkeyttä ja korroosionkestävyyttä. Normaalille duplex-valuille suoritetaan *liuotushehkutukseksi* kutsuttu lämpökäsittely, jossa metallienväliset yhdisteet liuotetaan niiden muodostumislämpötilaa korkeammassa lämpötilassa, minkä jälkeen kappale jäähdytetään nopeasti, yleensä sammuttamalla veteen. Lisäksi valukoenäytteitä karakterisoitaessa havaittiin, että lujitekerrokseen muodostui suurikokoisia karbidierkaumia, jotka heikensivät lujitekerroksen sitkeyttä ja köyhdyttivät lujitekerroksen metallimatriisia sen tärkeistä seosaineista kromista ja molybdeenistä. Tämän työn tarkoituksena oli tutkia, oliko näitä haitallisia faaseja mahdollista liuottaa lämpökäsittelyillä. Korroosionkestävien terästen partikkelilujittamista titaanikarbidilla on tutkittu suhteellisen paljon, mutta vain harvoissa tieteellisissä julkaisuissa raportoitii materiaaleihin muodostuvista sekundäärisistä, haitallisista faaseista.

Diplomityön alussa varsinaiseksi tutkimuskysymyksiä asetettiin, onko haitalliset faasit mahdollista poistaa sekä lujitekerroksesta että pohjamateriaalista liuotushehkutuksella, ja millä lämpökäsittelyparametreilla tämä onnistuisi. Olettamuksena oli, että haitallisia karbideja esiintyisi pääasiassa vain lujitekerroksessa ja pohjamateriaalissa puolestaan esiintyisi vain metallienvälisiä yhdisteitä. Työn edetessä havaittiin, että haitalli-

sia karbideja esiintyi myös pohjamateriaalikerroksissa, minkä vuoksi työssä painotettiin aiottua enemmän myös valutilaisten näytteiden karakterisointia.

Työssä tutkittiin useita mikrorakenteen laadultaan eritasoisia reaktiovalukoeleikkeitä optisen mikroskopian, elektronimikroskopian, alkuaineanalyysien sekä sitkeys- ja korroosiokokeiden avulla. Työn perusteella havaittiin, että liuotushehkutus oli välttämättömän osa reaktioliitosvalukappaleiden valmistusprosessissa.

Työn teoriaosuudessa käydään aluksi luvussa 2 kattavasti läpi duplex-terästen mikrorakennetta ja ominaisuuksia, keskittyen erityisesti haitallisten metallienvälisten yhdisteiden ja karbidien vaikutuksiin ja niiden ehkäisyyn. Luvussa syvennytään myös lyhyesti kuumalujiin ruostumattomiin teräksiin, koska niissä esiintyy runsaasti samankaltaisia karbideja kuin tässä työssä tutkituissa näytteissä. Tämän jälkeen luvussa 3 tarkastellaan erikseen reaktiosynteesimenetelmiä sekä ohessa metallimatriisikomposiitteja yleisellä tasolla, minkä jälkeen syvennytään titaanikarbidin käyttöön metallimatriisikomposiittien lujitteena luvussa 4, syventyen lopulta reaktiosynteesillä valmistettuihin TiC-lujitteisiin duplex-teräsmatriisikomposiitteihin.

Kokeellisessa osiossa kuvataan luvussa 5 tutkimusmenetelmiä ja -materiaalia. Luvussa 6 esitellään ja käsitellään työn tuloksia. Aluksi käydään kattavasti läpi valutilaisten reaktiovalukoenäytteiden mikrorakennetta. Tämän jälkeen käsitellään lämpökäsittelyreferenssiksi valitun liuoshehkutuksen vaikutusta mikrorakenteeseen. Referenssilämpökäsittelynä käytettiin 180 minuutin hehkutusta 1120 °C lämpötilassa, jonka jälkeen näyte sammutettiin veteen. Muilla parametreilla suoritettujen lämpökäsittelyjen mikrorakenteita verrattiin tähän valutilaisen sekä referenssilämpökäsittelyn näytteen mikrorakenteisiin. Seuraavaksi esitellään lämpökäsittelyajan vaikutusta pohjamateriaalin sitkeyteen sekä referenssilämpökäsittelyn vaikutusta näytteiden korroosionkestävyyteen. Lopuksi luvussa 7 tiivistetään tärkeimmät havainnot ja esitetään jatkotutkimusehdotuksia.

2 DUPLEX-TERÄKSET

Ruostumattomiksi teräksiksi on määritetty standardissa SFS-EN 10020 teräokset, jotka sisältävät vähintään 10,5 p-% kromia ja korkeintaan 1,2 p-% hiiltä [1]. Ruostumattomat teräokset voidaan luokitella pääominaisuuksiensa perusteella korroosionkestäviin, tulenkestäviin ja kuumalujiin teräksiin tai mikrorakenteensa perusteella austeniittisiin, ferriittisiin, martensiittisiin, austeniittis-ferriittisiin ja erkautuskarkeneviin lajeihin. [2]

Ruostumattomien terästen korkea kromipitoisuus johtaa passivoivan, ohuen kromioksidikalvon muodostumiseen materiaalin pintaan ja mahdollistaa hyvän korroosionkestävyyden [3].

Perinteisesti ruostumattomista teräksistä eniten käytettyjä ovat olleet austeniittiset lajit muun muassa hyvien korroosio- ja sitkeysominaisuuksiensa sekä helpon valmistettavuuden vuoksi. Perinteiset austeniittiset lajit sisältävät kuitenkin runsaasti nikkeliä, jonka korkea hinta ja voimakkaat hinnanvaihtelut tekevät niistä suhteellisen kalliita [4]. Kalliiden nikkelpitoisten lajien korvaamiseksi on kehitetty muun muassa austeniittisiä lajeja, joissa nikkeliä on korvattu mangaanilla tai tyrellä, sekä ferriittisiä lajeja [5].

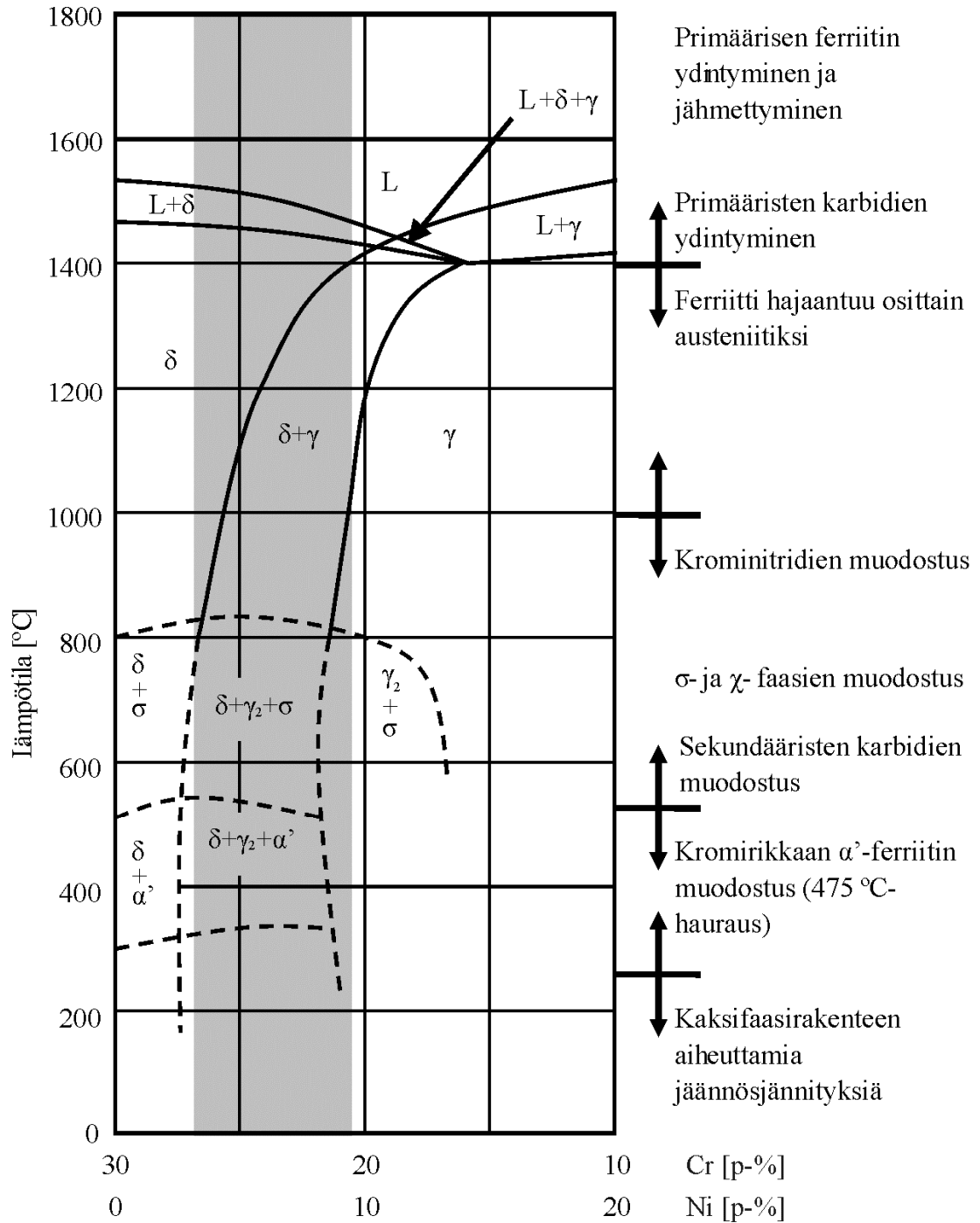
Perinteisten austeniittisten lajien korroosionkestävyys ei ole riittävän hyvä kaikissa olosuhteissa. Voimakkaasti syövyttäviin olosuhteisiin on kehitetty voimakkaasti seostettuja superausteniittisiä ja austeniittis-ferriittisiä ruostumattomia teräksiä. Austeniittis-ferriittisten teräslajien mikrorakenne on kaksifaasinen, ja niitä kutsutaankin sen vuoksi duplex-teräksiksi. Niitä voidaan käyttää tietyissä olosuhteissa, joihin perinteiset austeniittiset lajit eivät sovellu. Myös duplex-teräksistä on kehitetty voimakkaasti seostettuja superduplex-lajeja [6].

Tässä kappaleessa keskitytään duplex-terästen ominaisuuksiin, käsittelyyn ja haitallisten faasien esiintymiseen niissä. Lisäksi esitetään vertailuja valettujen ja muokattujen duplex-lajien kesken. Tässä työssä tutkittavien metallimatriisikomposiittien matriisiin perustana on käytetty valettua duplex-terästä ASTM A 890 4A.

2.1 Duplex-terästen rakenne

Duplex-teräokset muodostuvat ferriittisestä matriisista ja austeniittisaarekkeista. Kuvassa 2.1 esitetään osa rauta-kromi-nikkeli-faasidiagrammista 70 p-% rautapitoisuudella. Todellisissa duplex-teräksissä on kromin ja nikkelin lisäksi muitakin seosaineita, mutta kuvan 2.1 avulla voidaan havainnollistaa duplex-teräksen muodostumista. Kuvassa korostettu alue ilmaisee kromi- ja nikkelpitoisuuksia, jotka ovat yleisiä duplex-teräksissä. Kun duplex-terästä jäädytetään tummennetulla alueella, seos jähmettyy alueella osittain L+ δ primääriseksi δ -ferriitiksi. Materiaalin jäähtyessä hitaasti se jähmettyy kokonaisuudessaan ennen δ -aluetta tai viimeistään sen alueella ferriitiksi. Alueelle δ + γ

tultaessa osa ferriitistä muuttuu austeniitiksi, jolloin muodostuu duplex-terästen austeniittis-ferriittinen rakenne. Kuten kuvasta 2.1 havaitaan, vielä alemmissa lämpötiloissa voi muodostua myös muita faaseja, kuten haitallisia metallienvälisiä σ - ja χ -faaseja, joita käsitellään alaluvussa 2.2.



Kuva 2.1 Pseudo-binäärinen rauta-kromi-nikkeli-faasidiagrammi, jossa esitetään osa terniäarisestä faasidiagrammista rautapitoisuuden ollessa 70 p-% [7, katso 8].

Duplex-terästen pääseosaineet ovat kromi, nikkeli ja molybdeeni ja typpi. Standardissa SFS-EN 10088-1:2005 määritettyjen muokattujen korroosionkestävien duplex-terästen kromipitoisuudet vaihtelevat välillä 18,0 – 30,0 p-%. Nikkelipitoisuudet vaihtelevat vastaavasti välillä 2,5 – 8,0 p-%, molybdeenipitoisuudet välillä 0,10 – 4,5 p-% ja typpipitoisuudet välillä 0,05 – 0,40 p-%. Muita yleisiä seosaineita ovat pii, mangaani ja kupari. Epäpuhtauksina standardissa on määritetty rajat fosforille ja rikille. Hiilipitoisuuden tulee olla duplex-teräksissä erittäin pieni, yleensä alle 0,030 p-%. [2]

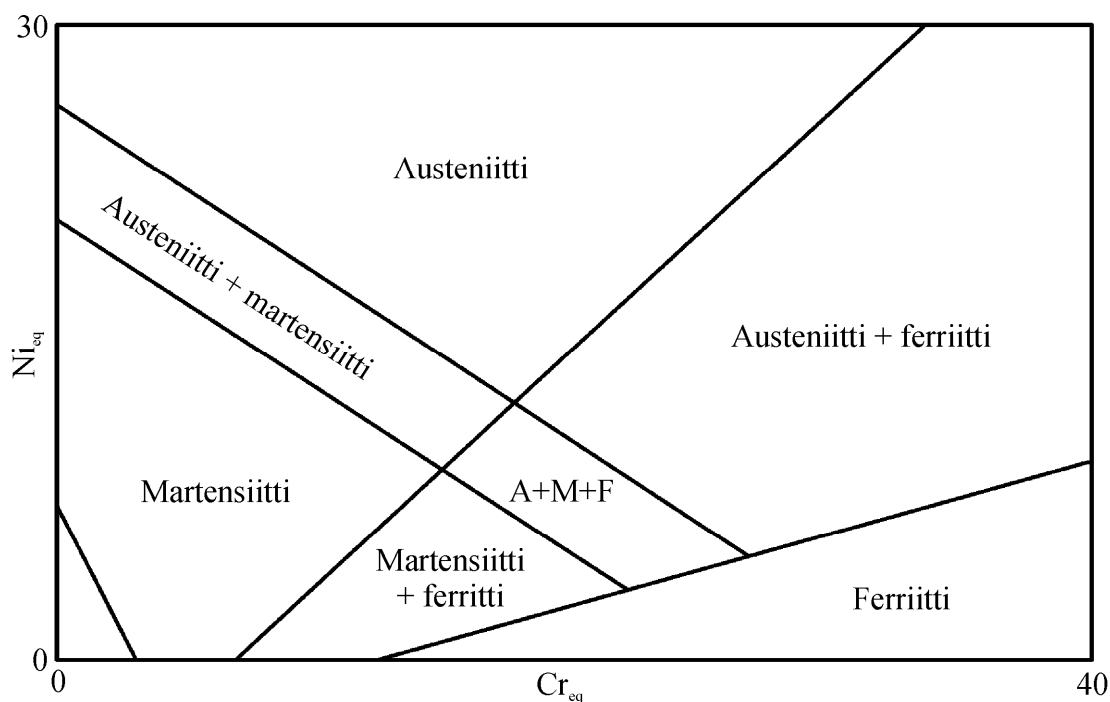
Austeniitin ja ferriitin määrasuhteeseen vaikuttavat seosaineet sekä kappaleen jäähdytystapa ja lämpökäsittelyt. Seosaineet jakautuvat austeniitin muodostumista tukeviin ja ferriitin muodostumista tukeviin alkuaineisiin. Ferriitinmuodostajia ovat kromi, molybdeeni, titaani, niobi, pii, alumiini, vanadiini ja volframi, kun taas austeniitin muodostumista tukevat nikkeli, koboltti, mangaani, hiili, typpi ja kupari. [6] Seosaineiden voimakkuus austeniitin- tai ferriitinmuodostajina vaihtelee, joten seosaineiden yhteisvaikutuksia ilmaistaan laskennallisesti nikkeli- ja kromiekvivalenteilla. Ekvivalenteille on määritetty ajan saatossa monia kaavoja, joita käytetään erilaisten diagrammien yhteydessä [6, 9]. Bhadeshia ja Honeycombe esittävät kromi- ja nikkeliekvivalenteille seuraavat kaavat, joissa alkuaineiden määrä on ilmoitettu painoprosenteina [6]:

$$Cr_{eq} = (Cr) + 2(Si) + 1,5(Mo) + 5(V) + 5,5(Al) + 1,75(Nb) + 1,5(Ti) + 0,75(W)$$

$$Ni_{eq} = (Ni) + (Co) + 0,5(Mn) + 0,3(Cu) + 25(N) + 30(C)$$

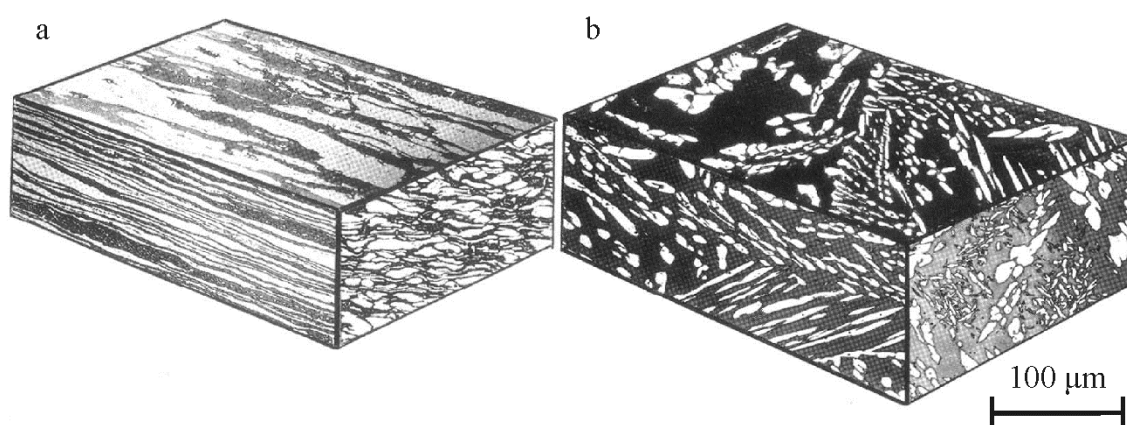
Kromi- ja nikkeliekvivalenttien keskinäiset suhteet vaikuttavat muodostuvaan rakenteeseen. Esimerkkinä tästä voidaan käyttää kuvassa 2.2 esitettyä Schaeffler-diagrammia hitsatuille teräksille. Diagrammista havaitaan, että austeniittis-ferriittinen alue on varsin laaja. Ferriittipitoisuus austeniittis-ferriittisellä alueella kasvaa siirryttäessä täysin austeniittisen alueen läheisyydestä täysin ferriittisen alueen suuntaan. Schaeffler-diagrammit ja siihen perustuvat piirrokset ovat kuitenkin tapauskohtaisia ja karkeita arvioita saavutettavasta rakenteesta. [10] Schaeffler-diagrammi pätee kuitenkin vain tiettyihin jäähdytysolosuhteisiin. [11]. Esimerkiksi kuvan 2.2 diagrammissa on kyse nopean jäähdytysnopeuden diagrammista, koska martensiittia ei muodostuisi hitaalla jäähdytysnopeudella.

Kuvasta 2.2 havaitaan, että kromiekvivalentin on oltava suhteellisen korkea ja kasvatettava nikkeliekvivalentin kasvaessa, jotta pysyttäisiin austeniittis-ferriittisellä alueella. Yksinkertaistetusti voidaan ajatella, että kromiekvivalentin kasvaessa suhteessa nikkeliekvivalenttiin siirrytään kuvassa 2.1 esitetyn rauta-kromi-nikkeli-faasidiagrammin oikeaan laitaan ja rakenne muodostuu täysin ferriittiseksi, ja vastaavasti nikkeliekvivalentin kasvaessa siirrytään austeniittis-ferriittiseltä alueelta ylöspäin ja rakenteesta tulee täysin austeniittisen. Käytännössä kuitenkin seosaineiden lisääntyessä mahdollisten faasien määrä kasvaa ja faasidiagrammi monimutkaistuu.



Kuva 2.2 Esimerkki Schaeffler-digrammista hitsatuille teräksille. Vaaka-akselilla on esitetty kromi- ja pystyakselilla nikkeliequivivalentti. [10]

Korroosionkestäviä duplex-terästuotteita valmistetaan sekä valamalla että muokkaamalla. Kuvassa 2.3 on havainnollistettu valetun ja muokatun duplex-teräksen mikrorakennetta. Muokatuilla laaduilla on kuumamuokkauksella aikaansaatu tekstuuri [12]. Toisiaan vastaavien valettujen ja muokattujen laatuojen seosainepitoisuudet voivat poiketa joissain määrin, koska valutuotteissa ei tarvitse huomioida tuotteen muokattavuutta [13]. SFS-EN -standardeissa valetuille laaduille on sallittu hieman korkeammat rikki- ja fosforiepäpuhtauspitoisuudet kuin muokatuille [2, 14].

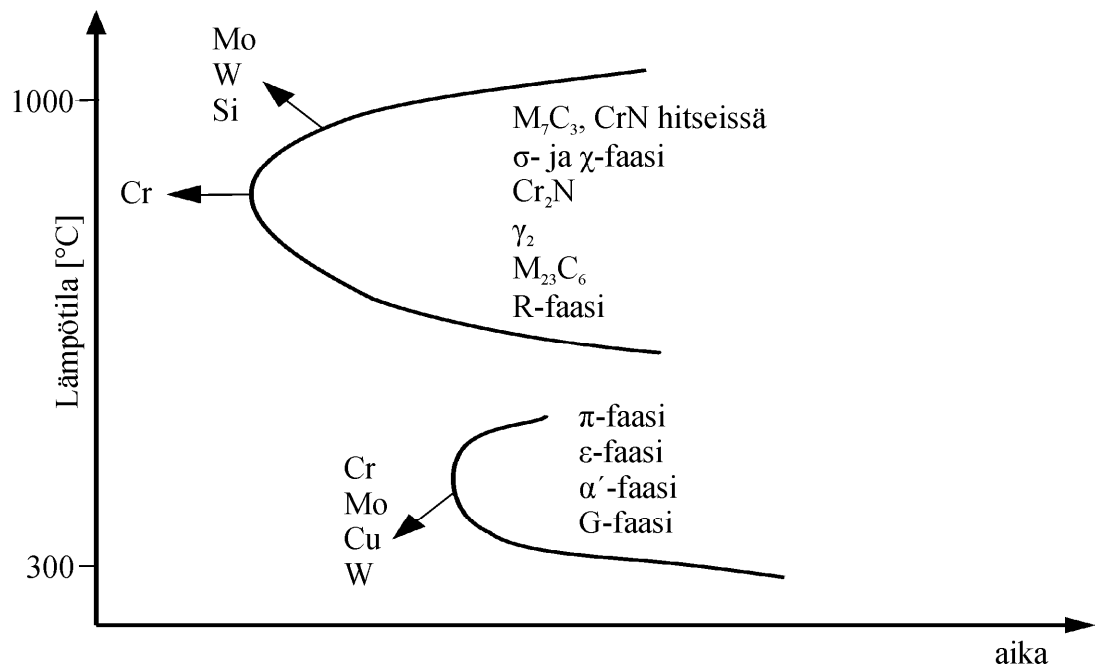


Kuva 2.3 Havainnollinen esitys duplex-terästen mikrorakenteesta. a. Muokattu ja b. valettu duplex-teräs. Valkoiset saarekkeet ovat austeniittia ja musta matriisi ferriittiä. [15]

Seuraavaksi käsitellään duplex-teräksissä esiintyviä haitallisia faaseja, jotka heikentävät materiaalin mekaanisia ominaisuuksia ja korroosionkestävyyttä.

2.2 Duplex-terästen haitalliset faasit

Kaksifaasinen rakenteen ansiosta duplex-teräksillä on hyvä korroosionkesto monissa olosuhteissa ja suhteellisen hyvät mekaaniset ominaisuudet, mutta kaksifaasisuus ja suuri seosainepitoisuus voivat aiheuttaa myös mikrorakenteen epästabiiliutta [11]. Hidas jäähtyminen esimerkiksi materiaalin tai kappaleen valmistuksen jälkeen sekä hitsauksen yhteydessä aiheuttaa monien sekundääristen faasien muodostumista. Nämä faasit heikentävät materiaalin sitkeyttä ja korroosionkestävyyttä. Kuvassa 2.4 on esitetty duplex-terästen mahdollisia sekundäärisiä faaseja. Useimmat sekundäärisiä faaseja muodostavat ja niiden erkautumista kannustavat seosaineet ovat ferriitinmuodostajia [15]. Yleisimpiin haitallisiin faaseihin kuuluvat metallienväliset σ - ja χ -faasi, eri metalleja sisältävät karbidit, kuten $M_{23}C_6$, ja krominitridi Cr_2N . Näiden faasien muodostumismekaniikat ovat vahvasti sidoksissa toisiinsa [16]. Tässä osiossa käsitellään edellä mainittuja haitallisia faaseja.



Kuva 2.4 Duplex-terästen mahdollisten sekundääristen faasien aika-lämpötila-diagrammi [17].

2.2.1 Haitalliset karbidit ja nitridit

Haitallisista metallikarbideista yleisin on pintakeskeinen kuutiollinen $M_{23}C_6$, joka sisältää duplex-teräksen eri seosainemetalleja [18]. Suurin osa metalliatomeista on kromia. Lisäksi $M_{23}C_6$ voi sisältää runsaasti rautaa ja molybdeeniä sekä pieniä määriä nikkeliä, kuten Kim et al. havaitsivat [19]. Lisäksi karbidit voivat esiintyä muodossa M_7C_3 . [20]

$M_{23}C_6$ ydintyy materiaalista riippuen lämpötila-alueella 550 – 900 °C ensisijaisesti austeniitin ja ferriitin välisille faasirajoille [11]. Näissä olosuhteissa ferriitti on metastabiilia ja hajaantuu sen vuoksi eutektoidisella reaktiolla osittain karbidiksi ja sekundääri-

seksi austeniitiksi. Paljon kromia ja molybdeenä sisältävien karbidien muodostuminen faasirajoille köyhdyttää ferriittiä näistä seosaineista, jotka ovat tärkeitä ferriitinmuodostajia. Näistä seosaineista köyhtynyt ferriitti muuttuu austeniitiksi. Hajaantuminen kohdistuu ferriittiin, koska molybdeenin ja kromin diffuusionopeudet ovat huomattavasti korkeampia siinä kuin austeniitissa. M_7C_3 on termodynaamisesti stabiilia vain lähellä teräksen sulamislämpötilaa, ja sen esiintyminen on siksi harvinaista [21]

Kwangan et al. [16] mukaan $M_{23}C_6$ alkaa muodostua ennen σ - ja χ -faaseja. Tämä johtuu siitä, että hiilen diffuusionopeus on teräksessä korkeampi kuin metallisten seosaineiden. [16] Lisäksi hiilen liukoisuus ferriittiin on erittäin alhainen. Näistä syistä johtuen karbideja voi muodostua myös suurilla jäähtymisnopeuksilla, toisin kuin σ - ja χ -faaseja [22].

Kwangan et al. [16] tutkimuksen mukaan ferriitin hajaantuminen karbidiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi voi tapahtua eri tavoin. Yksi tapa on lamellimaisen karbidin ja austeniittikerroksista muodostuvan rakenteen kasvu faasirajalta ferriittimatriisiin päin. Vaihtoehtoisesti karbidit voivat jäädä alkuperäiselle austeniitin ja ferriitin välisellä rajalle muodostaen pitkulaisia pieniä erkaumia, jolloin vain sekundäärinen austeniitti kasvaa ferriittimatriisiin päin. [16]

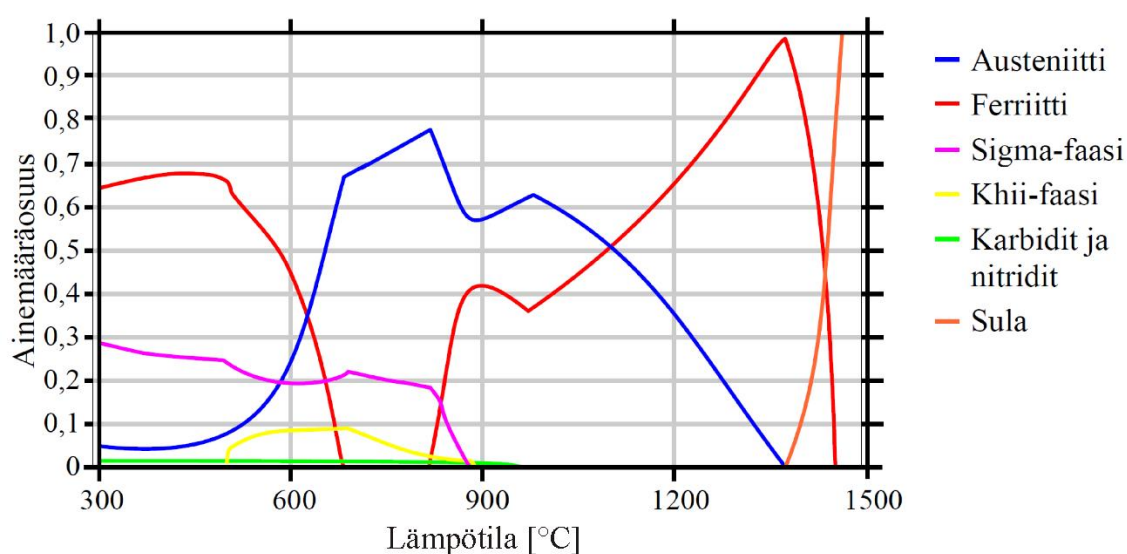
Kwangan et al. [16] havaintojen mukaan $M_{23}C_6$:n ja σ -faasin muodostuminen ovat usein yhteydessä toisiinsa. σ -faasi voi ydintyä karbidien muodostumisen aiheuttaman muutosvyöhykkeen ja ferriitin väliselle rajalle karbidien muodostumisen loputtua. [16] Tästä nähdään havainnollinen esimerkki kuvassa 2.5. σ -faasi voi muodostua myös itsestään ilman karbidien kasvua, mitä käsitellään aliluvussa 2.2.2.



Kuva 2.5 σ -faasia, karbideja ja sekundääristä austeniittia duplex-teräksessä ASTM A890 4A. Kuvattu optisella mikroskoopilla. Syövytetty elektrolyytisesti kaliumhydroksidiliuoksella. [23]

Haitallisten karbidien muodostuminen faasirajoille heikentää materiaalin korroosionkestävyyttä, koska karbidit sitovat seosaineita, erityisesti kromia ja molybdeeniä, välittömästä läheisyydestään. Tällöin köyhtyneet alueet herkistyvät paikalliselle korroosiolle, mikä voi johtaa raerajakorroosioon. [24]

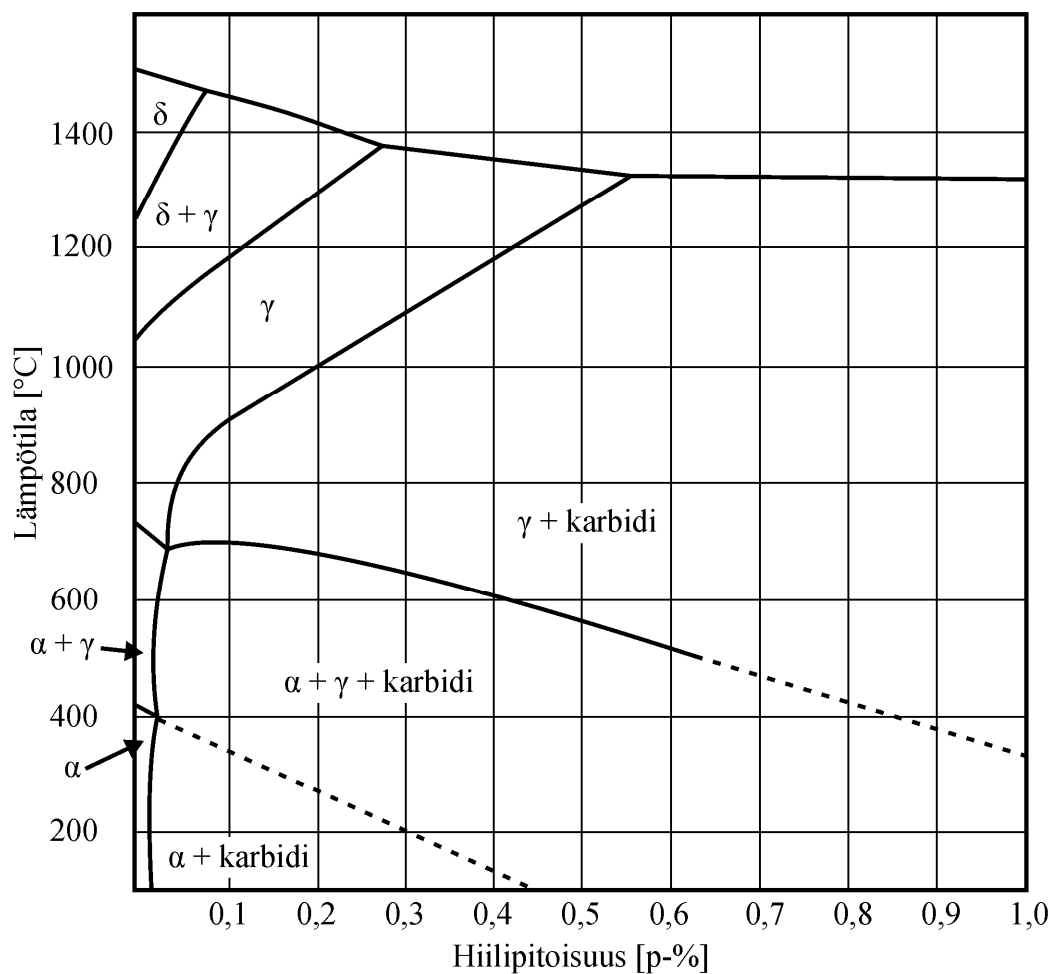
Kim et al. [19] mukaan karbidit heikentävät myös sitkeyttä, mutta nykyaikaisten duplex-terästen karbidipitoisuus on matalasta hiilipitoisuudesta johtuen niin vähäinen, että siitä ei aiheudu merkittävää sitkeyden heikentymistä. Kuvasta 2.6 havaitaan, että karbidien ainemääräosuus duplex-teräksessä ASTM A890-4A ei voi kasvaa suureksi, mikäli hiilipitoisuus on standardin mukainen. Kuvaaja esittää teräksen eri faasien laskennalliset termodynaamiset pitoisuudet lämpötilan funktiona [25]. Se ei siis ota kantaa siihen, kuinka pitkän ajan kuluessa faasitasapaino saavutetaan missäkin lämpötilassa.



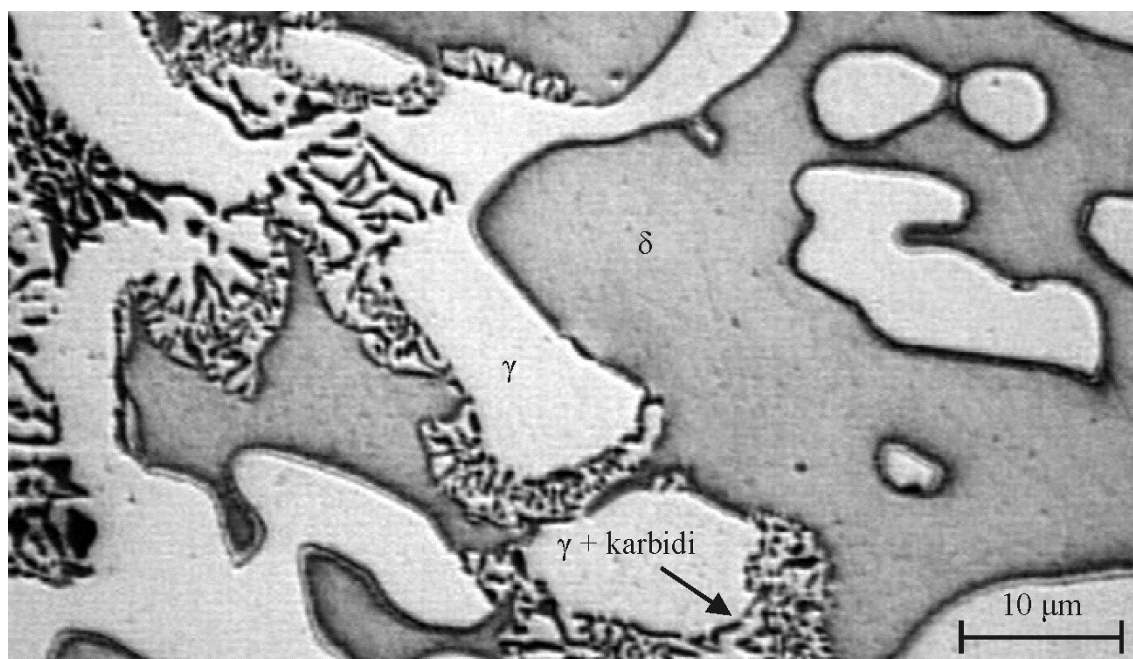
Kuva 2.6 Valettavan duplex-lajin ASTM A890-4A laskennalliset termodynaamiset faasiosuudet lämpötilan funktiona. Laskettu ThermoCalc-ohjelmalla. [25]

Korroosionkestävien terästen matalan hiilipitoisuuden tavoitteena on haitallisten karbidien muodostumisen ehkäisy. Kuvassa 2.7 on esitetty 18 p-% kromia ja 4 p-% nikeliä sisältävän teräsooksen tasapainopiirros hiilipitoisuuden funktiona [20]. Hiilen tasapainoliukoisuus austeniittiin pienenee voimakkaasti lämpötilan madaltuessa sulatilasta noin 800 °C lämpötilaan, jossa se on noin 0,04 %, ja pienenee edelleen lämpötilan madaltuessa. Hiilen liukoisuus ferriittiin on vielä matalampi kuin austeniittiin, ja korkea hiilipitoisuus suosii austeniitin muodostumista korkeissa lämpötiloissa.

Ruostumattomien terästen ryhmään kuuluvat myös kuumalujat teräkset, joiden hiilipitoisuus on korkeampi kuin korroosionkestävien terästen. Yli 0,2 p-% hiiltä sisältävien kuumalujien terästen mikrorakenteessa esiintyy metallikarbideja riippumatta lämpökäsittelyistä [26]. Kuvassa 2.8 esiintyy eutektoidisesti kasvanutta metallikarbidin ja sekundääriseen austeniitin muodostamaa lamellimaista rakennetta valutilaisessa, kuumalujassa teräksessä ASTM A 297 HD, jonka hiilipitoisuus 0,36 p-% [27].



Kuva 2.7 Osa faasisiagrammista, jossa 18 % kromia ja 4 % nikkeliä sisältävän ruostumattoman teräksen tasapainorakenne on esitetty hiilipitoisuuden funktiona. Matalissa lämpötiloissa muodostuva ferriitti on merkitty α -faasina. [20]



Kuva 2.8 Valutilaisen kuumalujan teräksen ASTM A 297 HD mikrorakennetta [27].

Duplex-teräksiin erkautuvista nitrideistä merkittävin on Cr_2N , joka on merkittävä lähinnä runsastyyppisissä lajeissa [18]. Cr_2N voi ydintyä 700 – 900 °C lämpötiloissa alkuperäisen austeniitin ja ferriitin väliselle rajalle samalla tavoin kuin M_{23}C_6 [28] tai raakeensisäisesti ferriittiin [22]. Typpi voi myös korvata osan hiilestä M_{23}C_6 -karbidissa [6]. Myös typen liukoisuus ferriittiin on pieni ja diffuusionopeus suuri, joten nitridit ydintyvät nopeasti, ja niitä voi muodostua myös suurilla jäähtymisnopeuksilla [22]. Nitridien aiheuttama raerajakorroosion riski ei ole kuitenkaan yhtä merkittävä kuin karbidien [6].

Sekä haitallisten karbidien että nitridien muodostumista voidaan ehkäistä stabiloinnilla, eli mikroseostamalla hiiltä ja typpeä harmittomiksi karbideiksi ja nitrideiksi sitovilla alkuaineilla, kuten titaanilla ja niobilla. Titaanin ja niobin karbidit ja nitridit ovat normaaleissa käyttölämpötiloissa yleensä ottaen termodynaamisesti stabiilimpia kuin korroosionkestävien terästen pääsiallisten seosaineiden. Typpi sitoo titaania voimakkaammin kuin hiili. [6]

2.2.2 Haitalliset metallienväliset yhdisteet

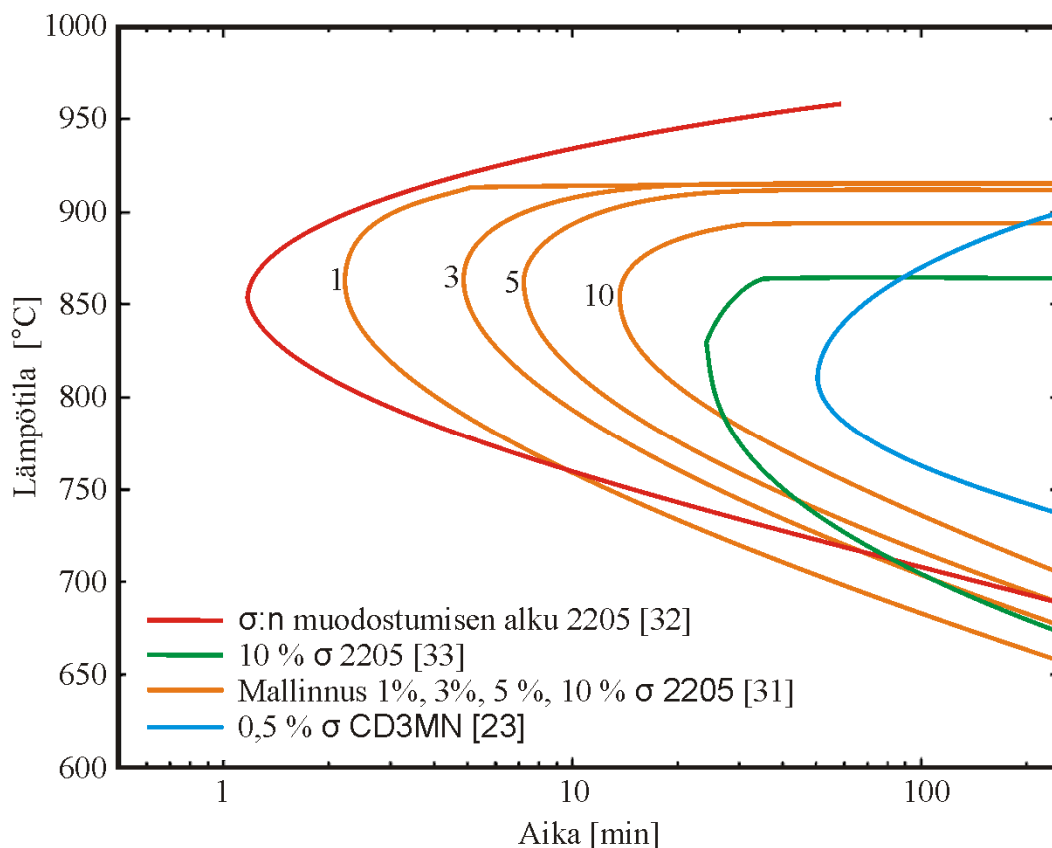
Duplex-terästen yleisin haitallinen faasi on metallienvälinen yhdiste, jota kutsutaan σ -faasiksi. σ -faasi heikentää merkittävästi duplex-terästen sitkeyttä ja muokattavuutta sekä korroosionkestävyyttä. σ -faasin lisäksi duplex-teräksissä esiintyy myös χ -faasia, joka poikkeaa σ -faasista koostumukseltaan ja kiderakenteeltaan.

σ -faasin on rakenteeltaan tetragonaalinen metallienvälinen yhdiste, joka koostuu pääasiassa raudasta, kromista, nikkelistä ja molybdeenista. Yleisesti sen alkuainepitoisuudet ovat luokkaa 30 p-% Cr, 4 p-% Ni ja 4-7 p-% Mo [17, katso 15]. σ -faasin koostumus riippuu kuitenkin sen muodostumislämpötilasta ja teräksen koostumuksesta. Valettavan duplex-teräksen ASTM A890-4A σ -faasi sisälsi Johnsonin et al. [23] tutkimuksen mukaan noin 63 p-% rautaa, 25 p-% kromia, 4 p-% nikkeliä, 6 p-% molybdeenia sekä pienen määrän piitä ja kalsiumia. Chenin ja Yangin [29] tutkimuksessa koostumukseltaan lajia ASTM A890-4A vastaavan muokatun lajin 2205 sisältämän σ -faasin koostumus oli lähes vastaava. Pardalin et al. [30] mukaan kromi, molybdeeni ja pii ovat merkittävimmät σ -faasin muodostumista suosivat alkuaineet.

σ -faasi muodostuu materiaalin jäähtyessä hitaasti tai pidettäessä sitä korkeissa lämpötiloissa. Riippuen materiaalin koostumuksesta σ -faasi voi muodostua lämpötiloissa 600 – 1000 °C. Sieurin ja Sandström [31] mallinsivat muokatun duplex-teräksen 2205 σ -faasin muodostumista laskennallisilla menetelmillä ja vertasivat tuloksia aikaisempiin kokeellisiin havaintoihin [32-33, katso 31]. Tuloksia havainnollistetaan kuvassa 2.9. Duprez et al. [32] havaitsivat ensimmäisiä merkkejä σ -faasin muodostumisesta noin 1 minuutin isotermisessä pidossa 850 °C lämpötilassa. Ahnin ja Kangin [33] mukaan 10 % σ -faasipitoisuus saavutettiin nopeimmillaan noin puolessa tunnissa.

Kuvassa 2.9 on esitetty myös Johnsonin et al. [23] valetulle duplex-teräkselle CD3MN kokeellisesti määrittämä 0,5 % tilavuusosuuden muodostumiskäyrä. Vertailemalla koostumukseltaan toisiaan vastaavien valamalla ja muokkaamalla valmistettujen duplex-terästen aika-lämpötilakäyriä, havaitaan, että valussa σ -faasin määrän kasvu on merkittävästi hitaampaa kuin muokatussa laadussa. Kim et al. [25] havaitsivat vastaa-

vanlaisen eron valetun ja muokatun duplex-teräksen välillä kahdella eri seosainekoostumuksella. Heidän mukaansa muokkauksen seurauksena muodostuvat dislokaatiot voivat mahdollisesti nopeuttaa σ -faasin ydintymistä ja kasvua. [25]

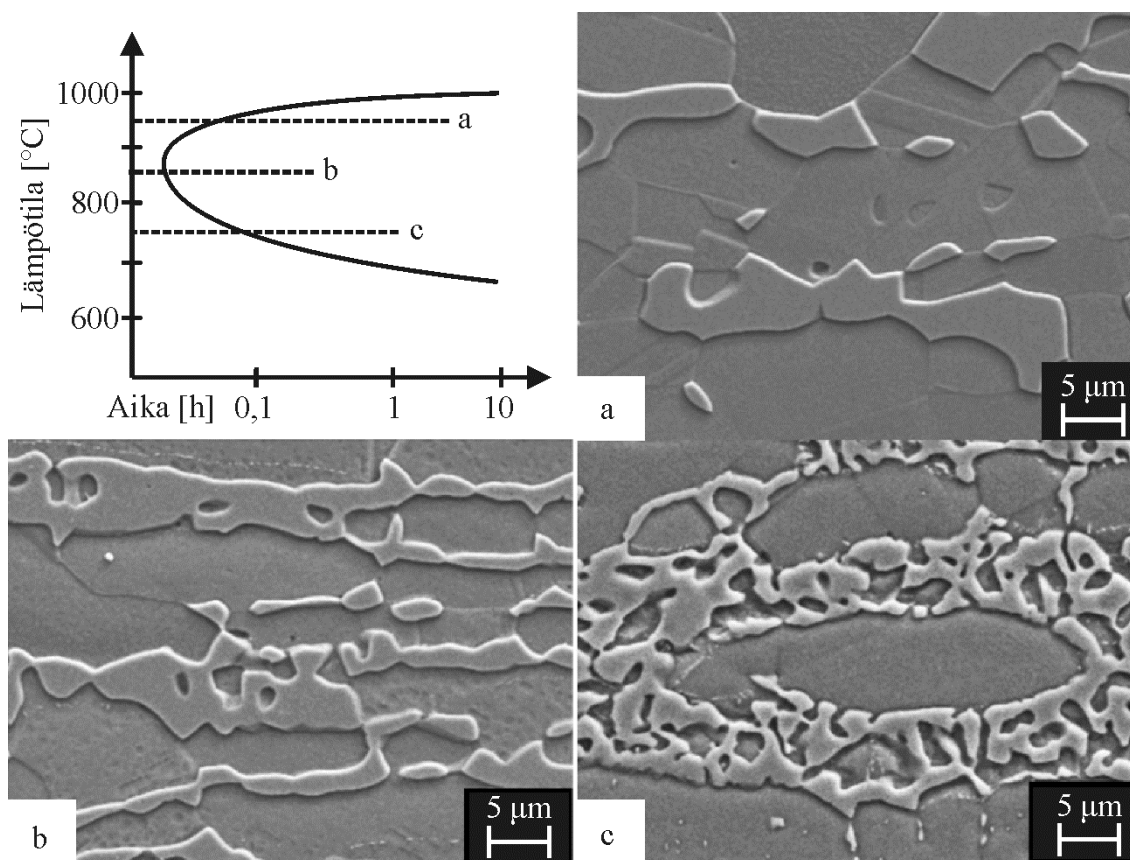


Kuva 2.9 σ -faasin muodostumisen aika-lämpötiläkäyrä muokatussa duplex-teräksessä SAF 2205 [31 ja 32-33, katso 31] sekä valetussa duplex-teräksessä ASTM A890-4A [23].

Kuten kuvasta 2.5 edellä havaittiin, σ -faasi voi ydintyä karbidien muodostumisen aiheuttaman muutosvyöhykkeen ja ferriitin väliselle rajalle. σ -faasin voi myös ydintyä alkuperäiselle austeniitin ja ferriitin väliselle rajalle, jolloin ferriitti hajaantuu eutektoidisesti σ -faasiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi [16]. Pohlin et al. [8] mukaan myös σ -faasin kasvaessa muodostunut sekundäärinen austeniitti on köyhtynyt seosaineista.

σ -faasin ja sekundäärisen austeniitin muodostama rakenne voi vaihdella merkittävästi riippuen olosuhteista [8]. Kuvassa 2.10 on esitetty σ -faasin rakennetta lämpötilan funktiona metallienvälisten erkaumien muodostumiselle herkässä materiaalissa. σ -faasi ja sekundäärinen austeniitti voivat kasvaa erillisiksi faaseiksi kuten kuvassa 2.10.a on tapahtunut korkean muodostumislämpötilan seurauksena. σ -faasi ja sekundäärinen austeniitti voivat muodostaa myös lamellimaisen rakenteen, jollainen on muodostunut kuvan 2.10.c mikrorakenteeseen matalan isotermisen lämpötilan seurauksena. Näiden rakenteiden välimuoto, joka on muodostunut σ -faasin nopean ydintymisen suhteen edullisessa lämpötilassa, on esitetty kuvassa 2.10.b. Ferriitti hajaantuu myös σ -faasin muodostuessa austeniittia herkemmin samoin kuin karbidien tapauksessa, koska se sisältää

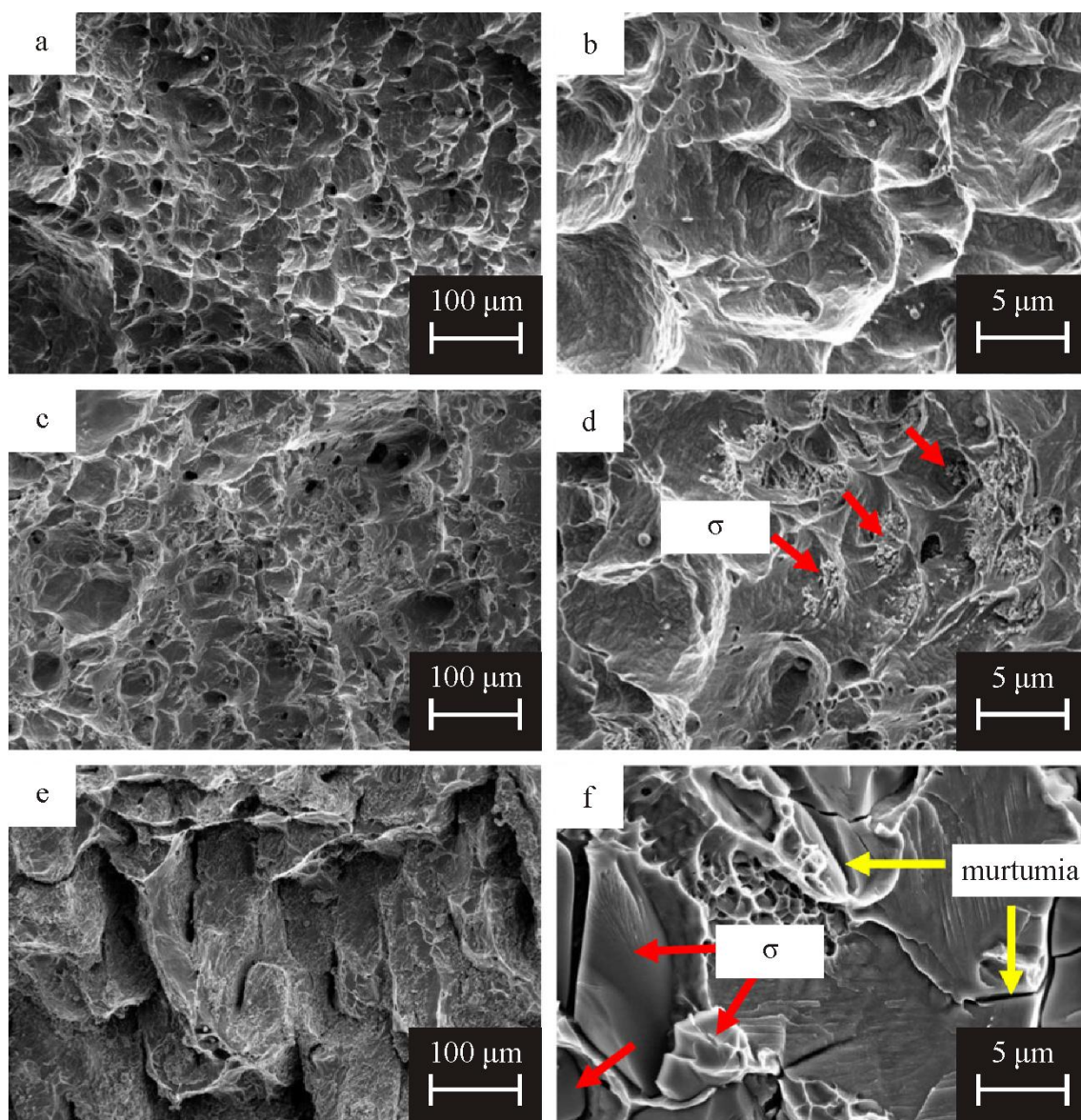
enemmän σ -faasia muodostavia kromia sekä molybdeenia, ja koska näiden aineiden diffuusio on ferriitissä huomattavasti nopeampaa kuin austeniitissa [16].



Kuva 2.10 Erilaisia σ -faasin rakenteita, jotka ovat muodostuneet isotermisillä, kuvassa esitetyillä lämpökäsittelyillä [8].

Metallienväliset faasit heikentävät duplex-terästen sitkeyttä erittäin voimakkaasti. Pohlin et al. [8] mukaan tämä johtuu siitä, että metallienvälisten yhdisteiden sidokset eivät ole joustavia metallisidoksia. Nämä hauraat sidokset aiheuttavat sen, että σ -faasi ei ole muokattavissa. Calliarin et al. [34] iskutitkeys-kokeissa jo 0,5 % pitoisuus metallienvälisiä yhdisteitä riitti vähentämään muokatun duplex-teräksen SAF 2205 iskutitkeyden huoneenlämpötilassa 250 joulesta 100 jouleen. 1 % σ -faasipitoisuus heikensi iskutitkeyttä edelleen 50 jouleen, mutta suuremmat pitoisuudet eivät enää vaikuttaneet merkittävästi. [34]

Kuvassa 2.11 on esitetty Wangin et al. [35] valetun, matalaseosteisen ja -ferriittisen duplex-teräksen Z3CN20.09M iskukokeiden murtopintoja eri pitoajoilla 700 °C lämpötilassa. Kuvissa 2.11.a-b on esitetty liuotushehkutettua murtopintaa, joka on murtunut sitkeästi mikro-onkaloiden muodostumisen kautta. Neljän tunnin altistuksen seurauksena murtopinnassa on havaittavissa pieniä määriä σ -faasia kuten havaitaan kuvista 2.11.c-d, mutta murtopinnan laatu ei ole muuttunut kovin merkittävästi. Kuvissa 2.11.e-f havaitaan, että 24 tunnin altistuksen jälkeen murtopinta oli kauttaaltaan haurasta tyyppiä. σ -faasierkaumien yhteydessä havaittiin paljon mikromurtumia. [35]



Kuva 2.11 Valetun duplex-teräksen iskutkeyskoesauvojen murtopintakuvia a-b) liuotusherkutuksen sekä c-d) 4 h ja e-f) 24 h isothermisen pidon 700 °C lämpötilassa jälkeen [35].

σ -faasia voi muodostua myös kuumalujiin ruostumattomiin teräsiin. Viherkosken et al. [36] tutkimuksen mukaan austeniittis-ferriittinen kuumaluja teräs ASTM A 297 HD on ferriitin muodostumista suosivasta koostumuksestaan johtuen herkempi σ -faasin muodostumiselle kuin austeniittiset laadut.

σ -faasi heikentää duplex-terästen korroosionkestävyyttä, koska se aiheuttaa ympärilleen seosaineista köyhän vyöhykkeen, joka on herkkä piste- ja rakokorroosiolle [28]. σ -faasi heikentää korroosionkestoa vastaavalla mekanismilla kuin karbidit.

σ -faasi muodostuu nimenomaan materiaalin jäähtyessä hitaasti. Se on poistettavissa liuotusherkutuksella ja nopealla sammutuksella. Duplex-terästen lämpökäsittelyitä käsitellään tarkemmin seuraavassa osiossa.

2.3 Duplex-terästen liuotushehkutus

Duplex-terästen valmistuksessa materiaali saa usein jäähtyä hitaasti huoneenlämpötilaan. Tällöin materiaaliin erkautuu edellä kuvattuja haitallisia faaseja, jotka heikentävät sen sitkeys- ja korroosio-ominaisuuksia. Nämä faasit voidaan eliminoida suorittamalla liuotushehkutus lämpötilassa, jossa haitalliset faasit ovat epästabiileja. Kuvasta 2.6 havaitaan, että lajin ASTM A890-4A tapauksessa korkeimmassa lämpötilassa muodostuvat karbidit ja nitridit ovat stabiileja vain alle 950 °C lämpötiloissa. Liuotushehkutuksen jälkeen materiaali on jäähdytettävä nopeasti, jotta haitalliset faasit eivät pääse muodostumaan uudestaan.

Standardissa SFS-EN 10283 [14] on määrätty useimmille valettaville korroosionkestäville duplex-teräslajeille liuotushehkutuslämpötilaksi 1120 – 1150 °C. Standardin [14] mukaan materiaalin korroosionkestävyyttä voidaan parantaa jäähdyttämällä kappale liuotushehkutuksen jälkeen ennen sammutusta 1010 – 1040 °C lämpötilaan, jossa se saavuttaa optimaalisen austeniitin ja ferriitin välisen faasiosuustasapainon [26]. Kappale jäähdytetään liuotushehkutuslämpötilasta nopeasti sammuttamalla veteen. Standardissa ASTM A 890/A 890 M (-99) [37] määrätään lajin ASTM A 890-4A liuotushehkutus suoritettavaksi vähintään 1120 °C lämpötilassa. Kappale tulee lämmittää läpeensä liuotushehkutuslämpötilaan ja pitää siinä riittävän kauan.

Standardit eivät ota kantaa siihen, mikä on riittävä lämpökäsittelyn kesto. Konepajäsäännöksi liuotushehkutuksen kestosta on muodostunut ”tuuma tunnissa”, mikä tarkoittaa, että kappaletta pidetään liuotushehkutuslämpötilassa yksi tunti paksuustuumaa kohden.

Liuotushehkutus vaikuttaa myös austeniitti- ja ferriittifaasien määräsuhteeseen ja raekokoon [6]. Sekundäärinen austeniitti hajaantuu takaisin ferriitiksi. Kuvasta 2.6 havaitaan, että liuotushehkutuslämpötilan noustessa ferriitin määrä kasvaa austeniitin kustannuksella. Lisäksi korkea hehkutuslämpötila kasvattaa materiaalin raekokoa.

Liuotushehkutuslämpötilan vaikutus duplex-terästen lopullisiin ominaisuuksiin on varsin monimutkainen. Ferriitin määrän lisääntyminen heikentää materiaalin korroosionkestävyyttä ja sitkeyttä Songqingin et al. [15] mukaan sekä helpottaa haitallisten nitridien muodostumista [38-39, katso 15]. Toisaalta se hidastaa metallienvälisten faasien muodostumista. Sopiva liuotushehkutuslämpötila tulee siis selvittää tapauskohtaisesti [15].

2.4 Duplex-terästen mekaaniset ominaisuudet

Duplex-terästen mekaaniset ominaisuudet perustuvat vahvasti niiden kaksifaasisuuteen, ja niissä yhdistyvät austeniittisten ja ferriittisten ruostumattomien terästen edut ja haitat. Kaksifaasinen rakenne johtaa austeniittisiä ja ferriittisiä lajeja korkeampaan lujuuteen, johtuen osaltaan rakenteen hienorakeisuudesta. Lisäksi lujuutta parantaa korkea seosainepitoisuus. Erityisesti tyyppi on voimakas liuoslujittaja, jota esiintyy kaikissa duplex-lajeissa. Lisäksi duplex-terästen sitkeysominaisuudet ovat suhteellisen hyvät. Hyvän

lujuuden ja sitkeyden yhdistelmä mahdollistaa duplex-terästen hyödyntämisen vaativissa olosuhteissa. Haluttujen ominaisuuksien yhdistelmän saavuttaminen vaatii tarkkaa ferriitti- ja austeniittipitoisuuksien tasapainottamista.

2.4.1 Lujuusominaisuudet

Standardissa SFS-EN 10088-2 [40] on määritetty levy- ja nauhamuotoisten korroosionkestävien minimimytörajat austeniittisten ja duplex-terästen tapauksessa liuotushehkutetussa tilassa ja ferriittisten lajien tapauksessa hehkutetussa tilassa. Duplex-terästen tapauksessa myötölujuusarvot vaihtelevat lajeittain välillä 400 – 650 MPa. Austeniittisten lajien minimimytörajat ovat 190 – 470 MPa ja ferriittisten 180 – 450 MPa. Duplex-teräksillä saavutetaan siis huomattavasti parempi myötölujuus kuin ferriittisillä tai austeniittisillä laaduilla. Murtolujuuksissa erot eivät ole yhtä huomattavia austeniittisten ja duplex-lajien välillä. Ferriittisten lajien murtolujuudet sen sijaan ovat jonkin verran matalampia kuin duplex-terästen arvot.

SFS-EN 10283 [14] mukaisten duplex-valuterästen myötölujuudet vaihtelevat välillä 420 – 480 MPa lajista riippuen, kun taas vastaavien austeniittisten lajien myötölujuudet ovat selvästi alemmat, 175 – 260 MPa. Ferriittisiä valettuja ruostumattomia teräksiä ei ole standardisoitu, mutta yleisesti voidaan todeta, että ferriittisten lajien lujuusominaisuudet ovat samaa luokkaa austeniittisten kanssa. Valettujen duplex-laatuojen lujuudet ovat vastaavaa luokkaa kuin pehmeäköjen kuumamuokattujen nauha- ja levytuotteiden.

2.4.2 Sitkeysominaisuudet

Sitkeyden suhteen duplex-teräkset ovat heikompia kuin austeniittiset lajit. Ferriitin sitkeys heikkenee huomattavasti tietyssä lämpötilassa. Ferriittimatriisinsa vuoksi myös duplex-teräkset kärsivät tästä haurastumisesta erittäin kylmissä olosuhteissa, minkä vuoksi duplex-teräksiä ei suositella käytettäväksi alle -40 °C lämpötiloissa [41].

Standardi SFS-EN 10283 [14] määrää valettujen austeniittisten ruostumattomien terästen minimi-iskusitkeysarvoksi lajista riippuen 40 – 80 J huoneenlämpötilassa. Vastaavasti valetuille duplex-teräksille minimi-iskusitkeydeksi on määrätty 30 - 50 J. [14] Valettujen duplex-terästen iskusitkeydet ovat yleisesti ottaen parempia kuin muokattujen huoneenlämpötilassa ja sen alapuolella [15].

Duplex-terästen sitkeyttä voivat heikentää merkittävästi alaluvussa 2.2 käsitellyt sekundääriset faasit, joita voi muodostua kappaleen jäähtyessä valmistuksen tai hitsauksen jälkeen, sekä korkeissa käyttölämpötiloissa.

Nykyään duplex-terästen hitsattavuus on hyvä, mutta hitsattaessa on otettava huomioon haitallisten faasien muodostuminen. Lisäksi hitsien sitkeys on heikempi kuin perusmateriaalin [15]. Duplex-terästen jähmettymismurtumien kestävyys on erittäin hyvä hitsauksen yhteydessä [6].

Duplex-terästen muokattavuus on heikempi kuin austeniittisten lajien, mikä johtuu ferriittimatriisista. Austeniittisten muokattujen lajien vähimmäismurtovenymät ovat

yleensä 40 – 45 %, kun taas duplex-lajien 20 – 25 % [40]. Ferriittisten lajien arvot ovat hieman heikompia kuin duplex-terästen. Valettujen duplex-terästen vähimmäismurtovenymät ovat lähes samaa luokkaa kuin muokattujen, kun taas austeniittisten valulajien murtovenymät ovat yleisesti noin kymmenen prosenttiyksikköä matalampia kuin muokattujen.

2.5 Duplex-terästen korroosionkestävyys

Duplex-terästen korroosionkestävyys on perinteisiä austeniittisia lajeja parempi useissa sovelluksissa. Niillä on hyvä paikallisten korroosio-ilmiöiden kestävyys hapettavissa olosuhteissa sekä kloridi- ja sulfidipitoisissa ympäristöissä. Lisäksi niiden raeraja- ja jännityskorroosionkestävyys ovat erinomaiset tietyissä olosuhteissa. Duplex-teräkset ovat monissa olosuhteissa kilpailukykyisiä huomattavasti voimakkaammin seostettujen austeniittisten lajien kanssa. [24] Piste- ja raerajakorroosionkestävyyttä käsitellään tarkemmin omissa aliluvuissaan.

Duplex-terästen korroosionkestävyys on erinomainen hapettamattomissa hapoissa, kuten rikki- ja fosforihapossa, joissa kromi ja molybdeeni ovat hyödyllisiä seosaineita. Laimeissa olosuhteissa voidaan käyttää matalaseosteisia duplex-teräksiä, ja voimakkaissa liuksissa vahvemmin seostettuja lajeja, erityisesti jos liuenneena on lisäksi klorideja. [42, katso 24]

Toisaalta taas duplex-terästen korroosionkestävyys on ferriittisen matriisin vuoksi tietyissä ympäristöissä heikempi kuin austeniittisten laatuja. Esimerkiksi vahvat hapettavat hapot, kuten typpihappo, ovat vahingollisia tyypillisille molybdeenipitoisille duplex-teräksille johtuen siitä, että molybdeenipitoiset laadut kestävät heikohkosti yleistä korroosiota hapettavissa olosuhteissa [43]. Myös voimakkaiden emäksien yhteydessä molybdeeni on haitallinen seosaine. Lisäksi pelkistävissä olosuhteissa kuten suolahapossa ferriitti voi korrodoitua selektiivisesti, jolloin austeniitti jalompana osapuolena voimistuu ferriitin liukenemista [44]. Yleisen korroosion ja paikallisten ilmiöiden kestävyys tietyissä olosuhteissa kuitenkin usein poikkeavat toisistaan, joten eri materiaalityyppien sopivuus tiettyyn sovellukseen on tapauskohtaista.

Goochin [45] mukaan duplex-terästen korroosionkestävyyteen vaikuttaa merkittävästi austeniitti- ja ferriittifaasien välinen määräsuhde. Jos austeniittia on liikaa, korroosiota ehkäisevien seosaineiden pitoisuus austeniitissa vähenee. Jos ferriittipitoisuus on liian korkea, helpottuu haitallisten faasien muodostuminen. Molemmista tapauksista korroosionkestävyys heikkenee. Faasitasapaino voi häiriintyä esimerkiksi hitsauksen yhteydessä, jolloin lämpövaikutusalueen ferriittipitoisuus voi kasvaa. [45, katso 15]

Samoin kuin mekaaniset ominaisuudet, myös korroosio-ominaisuudet heikkenevät merkittävästi, mikäli materiaalissa esiintyy alaluvussa 2.2 käsiteltyjä haitallisia faaseja [24]. Tämä johtuu siitä, että haitallisten faasien sitoessa itseensä kromia ja molybdeeniä ympäröivät alueet köyhtyvät seosaineista ja ovat herkistyneitä paikallisille korroosioilmiöille [11].

2.5.1 Pistekorroosio

Duplex-teräksillä on hyvä piste- ja rakokorroosionkestävyys. Pistekorroosiota aiheuttavia tekijöitä ovat hapettava ympäristö, voimakas happamuus, korkea lämpötila sekä kloridi- tai sulfidipitoisuus [24, 46]. Pistekorroosio keskittyy erityisesti rikkisulkeumiin ja muihin haitallisiin faaseihin, kuten metallienvälisiin yhdisteisiin ja karbideihin [24].

Pistekorroosionkestävyyttä voidaan kuvata PRE- tai CPT-arvoilla. PRE_N eli pistekorroosioindeksi on laskennallinen arvo, joka kuvastaa materiaalin pistekorroosionkestävyyttä standardikokeen ASTM G48 A mukaisissa olosuhteissa perustuen pelkästään materiaalin seosainepitoisuuksiin. Tässä kokeessa materiaali altistetaan 6 % $FeCl_3$ -liuokselle, joka on voimakas hapettava happo. Liuoksessa esiintyy kloridi-ioneita, jotka ovat merkittävä tekijä pistekorroosiossa. Neutraaleissa ja hapettavissa olosuhteissa ne voivat aiheuttaa passivaatiokalvon paikallista rikkoutumista ja siten nopeuttaa pistekorroosion alkamista. Kokeen olosuhteet ovat ankarat, mutta pistekorroosioindeksi kuvaa varsin hyvin materiaalien kestävyyttä monissa pistekorroosiota aiheuttavissa ympäristöissä. [24]

Alla on esitetty pistekorroosioindeksin yleisin kaava, jossa huomioidaan kromin, molybdeenin ja typen painoprosentit.

$$PRE_N = (Cr) + 3,3(Mo) + 16(N)$$

Typipitoisuuden kertoimelle on esitetty myös korkeampia arvoja, ja kaavassa voidaan ottaa huomioon myös wolframipitoisuus. Kuten kaavasta ilmenee, se ei ota huomioon materiaalin nikkelipitoisuutta, jolla ei katsota olevan merkitystä hapettavissa, happamissa olosuhteissa. Kaava ei ota myöskään huomioon sitä, että duplex-teräksissä on kaksi faasia, joiden seosainepitoisuudet ovat keskenään erilaiset. Nykyaikaiset duplex-lajit on kuitenkin suunniteltu niin, että austeniitin ja ferriitin pistekorroosioindeksit ovat lähes samansuuruiset. [24]

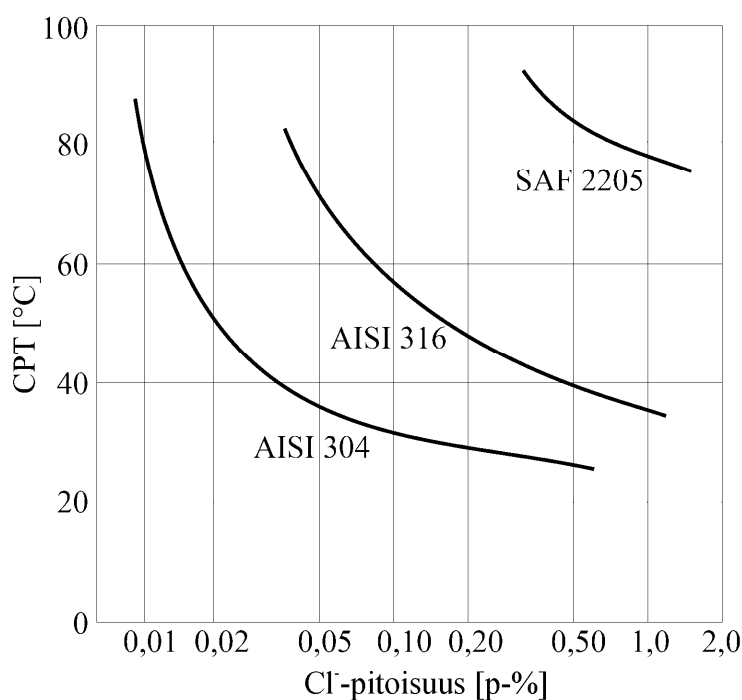
Korkea kromi-, molybdeeni- ja typipitoisuus parantavat duplex-terästen pistekorroosionkestoa [15]. Tyypiseostus vaikuttaa korroosionkestävyyteen monin tavoin, esimerkiksi lisäämällä kromin ja molybdeenin liukenevuutta austeniittiin ja hidastamalla niiden diffuusionopeutta austeniitissa, mikä heikentää haitallisten faasien muodostumista [47, katso 24].

Yleisimmin käytetyn muokatun duplex-teräksen 2205 pistekorroosioindeksi on seostuksesta riippuen 30,8 – 38,1 [48]. Arvo vaihtelee eri standardien vastaavien laatu-ten tapauksessa pienissä määrin, koska seosaineiden pitoisuusmääritykset poikkeavat toisistaan hieman. Vastaavan valuteräksen ASTM A 890 4A arvo on myös samaa luokkaa. Duplex-terästen 2205 ja ASTM A 890 4A pistekorroosioindeksi on huomattavasti korkeampi kuin yleisimpien austeniittisten lajien kuten AISI 304(LN) ja 316(LNM), ja samalla tasolla austeniittisen 904L-lajin kanssa [48], jonka nikkelipitoisuus on varsin korkea, noin 25 p-%. Matalaseosteisten duplex-terästen pistekorroosioindeksit ovat kil-

pailukykyisiä austeniittisten lajien AISI 316 ja 316L kanssa. Super-austeniittisten ja super-duplex-lajien indeksiarvot ovat yli 40. [24]

Kriittinen pistekorrosiolämpötila CPT on kokeellisesti määritetty arvo, joka ilmaisee materiaalin pistekorrosionkestävyyttä tietyssä liuoksessa. Sähkökemiallisessa koeksessa korrosiivista liuosta lämmitetään ja samalla seurataan virrantiheyttä tai läpilyöntijännitettä. Kriittinen pistekorrosiolämpötila voidaan määrittää tietyn virrantiheyden ylittymis-, virrantiheyden voimakkaan nousun alkamis- tai läpilyöntijännitteen voimakkaan tippumisen alkamislämpötilana. [49] Valittaessa materiaalia tiettyyn sovellukseen kriittinen pistekorrosiolämpötila on kokeellisen luonteensa vuoksi huomattavasti parempi mittari kuin pistekorrosioindeksi. CPT-arvoon kuitenkin vaikuttavat esimerkiksi mittausten menetelmä ja näytteen pinnanlaatu. [50]

Kuvassa 2.12 [51] on esitetty duplex-laadun 2205 ja austeniittisten laatuojen AISI 304 ja 316 kriittiset pistekorrosiolämpötilat suolaveden kloridipitoisuuden funktiona. Kuvaajasta havaitaan, että duplex-teräksen 2205 CPT-arvo on huomattavasti korkeampi kuin yleisimmillä austeniittisilla laaduilla. Näin ollen laji 2205 soveltuu esimerkiksi moniin meriympäristön käyttötarkoituksiin, joissa yleisesti käytetään voimakasseostaisia austeniittisiä lajeja [24].



Kuva 2.12 Sandvikin duplex-teräksen SAF 2205 ja austeniittisten lajien AISI 304 ja 316 CPT-käyrät NaCl-liuoksessa kloridi-ionien funktiona. Liuoksen pH on 6,0 ja testikennon SCE-arvo +300 mV. Nämä olosuhteet jäljittelevät merivettä. CPT-arvot on määritetty potentiostaattisesti. [51]

2.5.2 Raerajakorroosio

Raerajakorroosio aiheutuu alaluvussa 2.2 käsiteltyjen haitallisten faasien aiheuttamasta seosaineiden köyhtymisestä. Kun haitalliset faasit sitovat itseensä kromia, nikkeliä ja

molybdeenä, niiden ympäristö köyhtyy seosaineista, ja materiaalin pinnan passivaatiokalvo heikkenee. Oikein lämpökäsitellyt korroosionkestävät teräkset ovat lähes immuuneja raerajakorroosiolle. Hitsaus ja korkeat käyttölämpötilat voivat herkistää materiaalin raerajakorroosiolle. [24]

Austeniittiset laadut ovat herkempiä raerajakorroosiolle kuin duplex-teräkset, koska kromin diffuusionopeus on austeniitissa hitaampi kuin ferriitissä. Tämän vuoksi austeniitissa korvaavaa kromia ei pääse siirtymään köyhtyneille alueille riittävän nopeasti. Lisäksi duplex-terästen kaksifaasinen rakenne parantaa niiden raerajakorroosion kestävyttä monilla mekanismeilla. Esimerkiksi niiden raekoko on hyvin hieno, minkä vuoksi niiden raerajatiheys on hyvin suuri ja mahdollisten haitallisten erkaumien suhteellinen määrä raerajoilla pieni. Toisaalta duplex-terästen tyypiseostus muodostaa materiaaliin krominitridejä, joka heikentää raerajakorroosion kestävyttä, mutta mikrorakenteen edulliset tekijät hyvittävät sen haittavaikutuksen. [24]

3 REAKTIOSYNTESI

Reaktiosynteesi on menetelmä, jossa kahdesta tai useammasta lähtöaineesta muodostetaan eksotermisellä kemiallisella reaktiolla kiinteää lopputuotetta. Useimmiten myös lähtöaineet ovat kiinteitä, yleisimmin jauheita [52]. Osa reaktion lähtöaineista voi olla myös kaasuja tai nesteitä. Reaktiosynteesimenetelmillä voidaan valmistaa keraameja, metallienvälisiä yhdisteitä ja komposiittimateriaaleja. Reaktiosynteesillä valmistettuja tuotteita voidaan käyttää muun muassa leikkaus- ja hiomatarvikkeissa, lämpöeristeinä, erilaisissa komposiiteissa, pinnoitteissa sekä pinnoitejauheissa ja korkeissa lämpötiloissa käytettävissä rakenteissa [53].

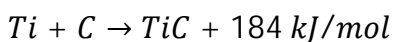
Reaktiosynteesi on valmistusmenetelmänä varsin uusi. Sitä alettiin tutkia Yhdysvalloissa ja Japanissa 1980-luvun alkupuolella, ja laajempaan julkisuuteen se päätyi Merzhanovin tutkimusten myötä 1980- ja 1990-lukujen vaihteessa. [52]

Tässä luvussa esitellään ensin reaktiosynteesin periaate, ja käsitellään sitten metallimatriisikomposiittien valmistamista menetelmällä. Luvussa 4 syvennyttään titaanikarbidin ja sitä sisältävien metallimatriisikomposiittien valmistamiseen.

3.1 Reaktiosynteesin periaate

Reaktiosynteesi voidaan jakaa reaktion voimakkuuden mukaan itse-etenevään korkeanlämpötilan synteesiin eli SHS-menetelmään (self-propagating high-temperature synthesis) ja räjähdysynteesiin. SHS-menetelmässä synteesireaktio on niin voimakkaasti eksotermisen, että kun reaktio aktivoidaan lähtöaineiden jossakin osassa, se etenee reaktion tuottaman lämmön avulla koko lähtöainevalmisteen läpi. Riittävän vahvan eksotermisyyden lisäksi reaktiolla pitää olla riittävät kineettiset edellytykset lähtöaineissa etenemiseen. Räjähdysynteesin tapauksessa puolestaan reaktion tuottama lämpö ei riitä ylläpitämään reaktion etenemistä, vaan reaktio pitää aktivoida koko lähtöainevalmisteesä samanaikaisesti. [53]

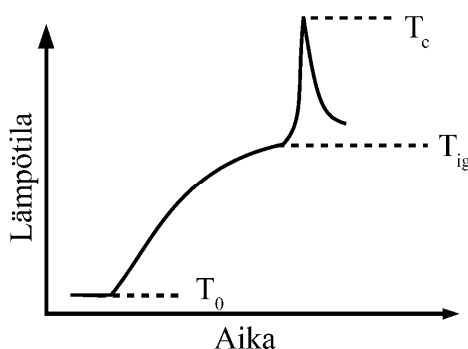
Esimerkkinä reaktiosynteesissä tapahtuvasta eksotermisestä reaktiosta voidaan käyttää titaanin ja hiilen reaktiota, jossa kiinteistä, jauhemaisista alkuaineista muodostuu aktivoitua eksotermisessä reaktiossa titaanikarbidia.



SHS-reaktion lähtöaineet voivat olla esimerkiksi jauheista esipuristettuja vihreän tilan kappaleita. Eksotermisen reaktion aktivoidaan lähtöainekappaleen yhdestä reunasta lämpöenergialla. Kun reaktio aktivoituu, se tuottaa lämpöenergiaa, jota johtuu lähtöai-

nekappaleessa reagoimattomalle alueelle, jossa se toimii jälleen aktivaatioenergiana. Reaktio etenee rintamana koko lähtöainekappaleen läpi. [53]

Kuvassa 3.1 on havainnollistettu lämpötilan muutosta tietyssä lähtöainekappaleen kohdassa ajan funktiona. Lämpötila T_0 on kappaleen lähtölämpötila, josta kappale alkaa lämmitä reaktorintaman lähestyessä. Kun lähtöaineseoksen lämpötila nousee arvoon T_{ig} , reaktio aktivoituu, ja reaktion luovuttama energia kohottaa lämpötilan nopeasti enimmäisarvoon T_c eli reaktiolämpötilaan. Enimmäislämpötilan molemmin puolin lämpötila muuttuu nopeasti. Lämpötilan muutosnopeus voi olla jopa luokkaa 106 K/s [52]. Reaktorintaman etenemisnopeus riippuu monista tekijöistä ja on yleensä 1 – 250 mm/s [53]. Reaktorintaman jäljessä seuraa korkean lämpötilan alue, jossa voi tapahtua rakenteellisia muutoksia, kuten sekundääristen faasien muodostumista [54].



Kuva 3.1 Lämpötilan muutos ajan funktiona SHS-reaktiossa [55].

SHS-reaktion etenemiseen vaikuttavat termodynaamiset ja kineettiset tekijät [53]. Termodynaamisia tekijöitä ovat muun muassa eksotermisen reaktion lämmöntuotanto ja lämmönhukka ympäristöön. Reaktion on pystyttävä tuottamaan riittävästi lämpöenergiaa reaktorintaman edellä olevan reagoimattoman alueen lämmittämiseen aktivaatiolämpötilaan ja lisäksi vastaamaan ympäristön aiheuttamaan lämmönhukkaan [52]. Teoreettisesti tärkein suure SHS-reaktion itsensä ylläpitävyyttä arvioidessa on adiabaattinen lämpötila T_{ad} , joka kuvaa reaktion tuottamaa teoreettista lämpötilaa. Adiabaattista lämpötilaa laskettaessa oletetaan, että kaikki reaktiossa muodostunut lämpöenergia kuuluu esivalmisteen lämpenemiseen ilman häviöitä [56]. Jos reaktion adiabaattinen lämpötila on yli 2500 K, se on teoreettisesti itse-etenevä. Jos eksotermisen reaktion adiabaattinen lämpötila on alle 1500 K, reaktiosynteesin voi toteuttaa vain räjähdysmekanismilla. Näiden arvojen välillä on mahdollista tukea SHS-mekanismia ulkoisella energiantuonnilla esimerkiksi esilämmityksen tai sähkökentän avulla. [53]

Todellinen reaktion tuottama maksimilämpötila T_c on Adiabaattisen lämpötilan T_{ad} ja häviön erotus. Häviötä aiheutuu muun muassa lisäaineiden sulamisen tai höyrystymisen sekä lämmönjohtumisen vuoksi. [56]

Kineettiset tekijät kuten diffuusion estyminen voivat aiheuttaa reaktion epätäydellisyyttä, jolloin osa lähtöaineista jää reagoimatta. Jos riittävät termodynaamiset ja kineettiset edellytykset eivät täyty, reaktion eteneminen lähtöaineissa voi häiriintyä tai estyä

kokonaan. Reaktion kinetiikkaan voivat vaikuttaa esimerkiksi lähtöainekappaleen tiheys ja jauhepartikkelien koko ja muoto. [53]

Reaktiorintaman eteneminen voi häiriintyä kahdella mekanismilla, joita kutsutaan pyöriväksi ja sykkiväksi etenemiseksi. Pyörivä reaktiorintaman eteneminen tarkoittaa reaktion etenemistä vain lähtöainekappaleen pinnassa. Usein käytettävän sylinterimäisen lähtöainepuristekappaleen tapauksessa reaktio etenee tällöin spiraalimaisesti kappaleen pinnalla samaan tapaan kuin ruuvien kiertäminen, mistä mekanismi on saanut nimensä. Pyörivän reaktiorintaman tapauksessa kappaleen sisäosat eivät kuumene tarpeeksi reagoidakseen. [53]

Sykkivän etenemismekanismin tapauksessa reaktiorintama etenee tasomaisesti, mutta sen etenemisnopeus ei ole tasainen, vaan eteneminen hidastuu tai pysähtyy hetkittäin [53]. Sykkivä eteneminen johtaa rakenteellisesti kerrosmaisesta rakenteesta muodostumiseen.

SHS-menetelmällä valmistetaan lähtöaineista keraameja, metallienvälisiä yhdisteitä tai komposiitteja, joissa voi olla useita reaktiotuotteita tai reaktiotuotetta reagoimattomassa faasissa, kuten metallimatriisissa [53]. Yksinkertaisimmillaan reaktiossa muodostuu kahdesta lähtöalkuaineesta yhtä yhdistettä. Lähtöaineita ja reaktiotuotteita voi olla useita, ja reaktion termodynaamiset ja kineettiset olosuhteet voivat vaikuttaa tuotteen lopulliseen rakenteeseen ja koostumukseen. Lisäksi tuote voi muodostua niin kutsutulla termiittireaktiolla eli aluminotermisellä pelkistymisellä, jossa epäjalompi metalli pelkistää jalomman metallin muodostaman oksidin [53]. Reaktiotuote on tällöin epäjalomman metallin oksidin ja jalomman metallin muodostama komposiitti.

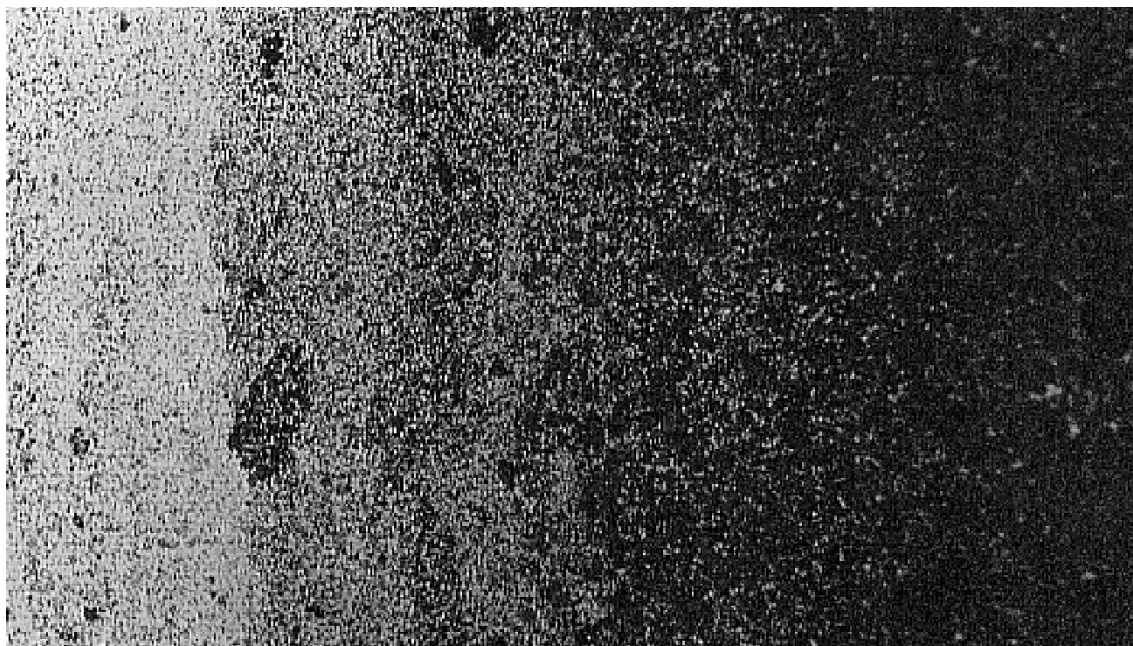
Reaktiosynteesiä voidaan hyödyntää muun muassa kokonaisten komponenttien valmistukseen lähtöainepuristeesta, komposiittien valmistukseen reagoivista ja reagoimattomista lähtöaineista ja pinnoitteiden valmistuksessa esimerkiksi reaktiivisella termisellä ruiskutuksella. [56] Reaktiosynteesillä valmistettuja komponentteja ja tuotteita voidaan hyödyntää lukuisiin sovelluksiin, muun muassa koneistukseen ja hiontaan, korkeiden lämpötilojen rakennekomponentteihin, korroosiivisissa olosuhteissa käytettäviin elektrodeihin ja pinnoitteisiin, perinteisten termisen ruiskutuspinnoitteiden lähtöaineisiin, sintrattavien keraamituotteiden lähtöaineeksi ja teräksen valmistuksen lisäaineiksi [53].

3.2 Metallimatriisikomposiittien valmistus reaktiosynteesillä

Metallimatriisikomposiittien valmistus reaktiosynteesillä on *in-situ-menetelmä*, jossa koko mikrorakenne eli lujitepartikkelit, matriisi ja näiden välinen rajapinta muodostuvat samassa työvaiheessa [52]. Tällä saavutetaan etuja verrattuna perinteisiin menetelmiin, joissa valmiit lujitepartikkelit saatetaan metallimatriisiin esimerkiksi jauhemetallurgisilla keinoilla tai sekoittamalla valusulaan. Metallimatriisikomposiitteja reaktiosynteesin avulla voidaan valmistaa pulverimetallurgia- tai valumenetelmillä.

SHS-menetelmällä voidaan valmistaa myös funktionaalisia gradienttirakenteita, eli komposiittirakenteita, joissa mikrorakenne muuttuu kerroksittain tai liukuvasti ilman

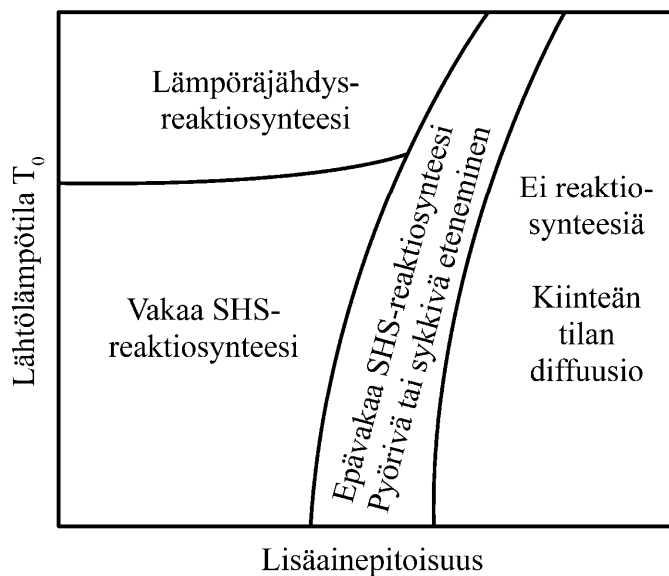
selkeitä rajapintoja, jotka voivat heikentää komponenttia [52]. Mikrorakenne voi muuttua matriisissa olevien erkaumien määrän, koon, muodon tai orientaation suhteen [57]. Kuvassa 3.2 on esitetty Salmen et al. [58] isostaattisella kuumapuristuksella valmistaman kappaleen poikkileike, jossa mikrorakenne muuttuu kerroksittain puhtaasta raudasta puhtaaksi alumiinioksidiksi Al_2O_3 . Rakenne on valmistettu kerrostamalla lähtöaineita niin, että alumiinioksidipitoisuus on muuttunut 20 prosenttiyksikköä kerrosta kohti. [58] Mikrorakenne ei muutu tällä tavoin valmistetussa FG-rakenteessa liukuvasti, mutta rajapinnat eivät ole yhtä teräviä ja herkkiä kuin siirryttäessä suoraan materiaalista toiseen.



Kuva 3.2 Poikkileike FG-rakenteesta, jossa rakenne muuttuu vasemman reunan raudasta alumiinioksidiksi. [58]

Metallimatriisikomposiitteja valmistettaessa lähtöainekappaleessa on eksotermiseen reaktioon osallistuvien aineiden lisäksi matriisimetalliseosta tai sen sisältämiä alkuaineita jauheina. Nämä lisäaineet vaikeuttavat SHS-reaktion etenemistä, koska ne sitovat osan reaktion tuottamasta lämmöstä ja toimivat diffuusion esteinä [52]. Kuvassa 3.3 on esitetty SHS-kartta, joka havainnollistaa lisäaineiden vaikutusta SHS-reaktion etenemiseen. Lisäainepitoisuuden kasvaessa liian korkeaksi reaktio muuttuu epästabiiliksi tai estyy kokonaan. Ongelmaa voidaan helpottaa ulkoisen energian tuonnilla tai käyttämällä räjähdysynteesiä. Liian suuri lisäainepitoisuus voi estää koko reaktion. Tästä syystä täysin portaattomasti muodostuvia gradienttirakenteita ei voida valmistaa SHS-menetelmällä [52].

Pulverimetallurgisessa reaktiivisessa FG-materiaalin valmistuksessa insertti kompaktoidaan valmiiksi komponentiksi sellaisenaan, kun taas reaktiovalussa esivalmisteinertit asetetaan valumuottiin, jossa se saa aktivaatioenergiansa kuumasta metallisulasta valun tapahtuessa. Valusulan lämpöenergia myös edistää reaktiosynteesin etenemistä.



Kuva 3.3 Havainnollistava SHS-kartta reaktiosynteesin stabiiliudesta [59, katso 55].

Reaktiosynteesiä voidaan hyödyntää valmistettaessa metallista kovametalliksi tai keraamiksi muuttuvia rakenteita [60]. Reaktiivisia FG-esivalmisteita voidaan myös hyödyntää rajapinta-almisteina esimerkiksi keraami- ja metallikappaleiden liittämises-

sä. FG-rakenteita hyödynnetään kulumiskestävyyttä vaativissa sovelluksissa kuten liukupinnoissa, valssausrullissa ja murskaimien kulumispinnoissa. Korkean lämpötilan ja lämpöshokkien kestävyyttä vaativissa olosuhteissa FG-rakenteiden rajapinnattomuus on tärkeä ominaisuus. Kulumiskestäviä FG-rakenteita ovat muun muassa titaanikarbidin metallimatriisikomposiitit nikkelin, raudan tai kromin kanssa sekä titaanidiboridin ja kuparin komposiitti. Hyvää termistä kestävyyttä hyödynnetään myös muun muassa avaruustekniikassa, uuneissa, moottoreissa ja valumuoteissa [60].

3.3 Reaktiosynteesimenetelmien vahvuudet ja heikkoudet

Reaktiosynteesillä voidaan valmistaa komponentteja yhdisteistä, joiden korkea sulamislämpötila estää perinteisten menetelmien käytön, sekä korkealaatuisia ja kemiallisesti puhtaita materiaaleja. Tähän vaikuttaa erityisesti korkeat lämpötilat, joissa useat epäpuhtaudet höyrystyvät ja poistuvat materiaalista. Tämä voi tosin aiheuttaa tuotteeseen huokosia. [56] Koostumuksen puhtaus ja hyvä hallittavuus mahdollistaa tarkan koostumuksen esimerkiksi termisen ruiskutuspinnoituksen ja perinteisen sintrauksen lähtöaineille [53]. Lisäksi eksotermisen reaktion tuotteet ovat termodynaamisesti stabiileja [56].

Valmistusprosessina reaktiosynteesi on taloudellisesti edullinen nopeutensa ja vähäisen energiankulutuksen vuoksi. Materiaalin ja muodon valmistuminen samassa prosessissa säästää aikaa ja lämpöenergiaa tarvitaan vähemmän kuin sintrauksessa tai pulverimetallurgiassa. [56]

Merkittävin ongelma reaktiosynteesillä valmistetuissa tuotteissa on korkea huokoisuus, joka voi keraamituotteiden tapauksessa olla jopa 50 %. Keraami-metallikomposiittien tapauksessa huokoisuus ei ole yhtä voimakasta. [61]. Lopputuotteiden huokoisuus johtuu lähinnä esivalmisteiden huokoisuudesta, joka on yleensä luokkaa 40 – 70 %. Esivalmisteita voidaan puristaa myös tiiviimmiksi, mutta liika tiiveys lisää esivalmisteen lämmönjohtavuutta, mikä heikentää reaktiorintaman etenemisen edellytyksiä. Huonommin lämpöä johtavat esivalmisteet voidaan pakata tiukemmin [56]. Lopputuotteen huokoisuutta voidaan vähentää välittömästi kompaktoinnin tapahtuttua tiivistysmenetelmillä kuten puristuksella tai shokkiaalloilla. Tiivistyksellä voidaan päästä lähes teoreettiseen tiheyteen. [61]

4 TITAANIKARBIDI METALLIMATRIISIKOMPOSIITEISSA

4.1 Titaanikarbidi lujitteena

Titaanikarbidia käytetään lujitepartikkeleina metallimatriisikomposiiteissa kulumiskestävyyden parantamiseksi. Sen edullisia ominaisuuksia rauta- ja teräspohjaisten komposiittien lujitteena ovat korkea sulamispiste, suuri kovuus sekä kemiallinen stabiilius, pieni tiheys sekä erityisesti hyvä kostutus. Hyvä kostutus on tärkeää, jotta lujitepartikkelien ja metallimatriisin välille syntyy hyvä koheesio. [62, katso 63] Lisäksi titaanikarbidin lämpölaajenemiskerroin on lähes vastaava kuin teräksillä [64, katso 65] Teräksen tapauksessa harvat keraamit käyvät partikkelilujitukseen johtuen huonosta kostutuksesta tai rajapintareaktioista, jotka heikentävät teräsmatriisin tai lujitepartikkelien ominaisuuksia [66, katso 58]

Titaanikarbidipohjaisten metallimatriisikomposiittien kehitystä on tutkittu runsaasti viime vuosikymmeninä. Kulumiskestävyyttä vaativiin kohteisiin yleisesti käytetty kovametallin eli wolframikarbidipartikkelilujitteisen kobolttimatriisikomposiitin molemmat valmistusaineet WC ja Co ovat saatavuudeltaan kriittisiä [67], ja koboltti on lisäksi myrkyllistä, joten korvaavia ja parempia kulumiskestäviä komposiitteja halutaan kehittää.

4.1.1 Titaanikarbidi-metallimatriisikomposiittien valmistusmenetelmät

Titaanikarbidipartikkeleilla lujitettuja teräsmatriisikomposiitteja voidaan valmistaa useilla menetelmillä, joihin kuuluvat valaminen käyttäen hiilen ja titaanin tai titaanikarbidin seostamista valusulaan, pulverimetallurgia, reaktiosynteesi, muut reaktiomenetelmät, sekä pintamodifikaatiomenetelmät. [68-69]. Pulverimetallurgisilla menetelmillä voidaan valmistaa hyvin vähän koneistusta vaativia komponentteja, mutta niiden haasteena on kalleus ja kappaleiden mikrorakenteen ja tiheyden epätasaisuus [68]. Dasin et al. [69] mukaan pulverimetallurgiset menetelmät ovat olleet yleisin tapa valmistaa titaanikarbidi-metallimatriisikomposiitteja vielä tämän vuosituhannen alussa. Titaanin ja hiilen seostus sulaan on periaatteessa yksinkertainen valumenetelmä, mutta vaatii korkeaa sulatuslämpötilaa, ja onnistuu vain suhteellisen pienillä lujitepartikkelipitoisuuksilla [70].

Kemiallisiin menetelmiin kuuluvat karbo- ja aluminoterminen pelkistyminen. Karbotermisessä menetelmässä, jossa ilmeniitti FeTiO_3 reagoi hiilen kanssa tuottaen titaanioksidia, rautaa ja hiilimonoksidia, on samoja etuja kuin eksotermisessä reaktiosynteesissä, mutta se on endoterminen ja vaatii enemmän energiantuontia systeemiin. [68]

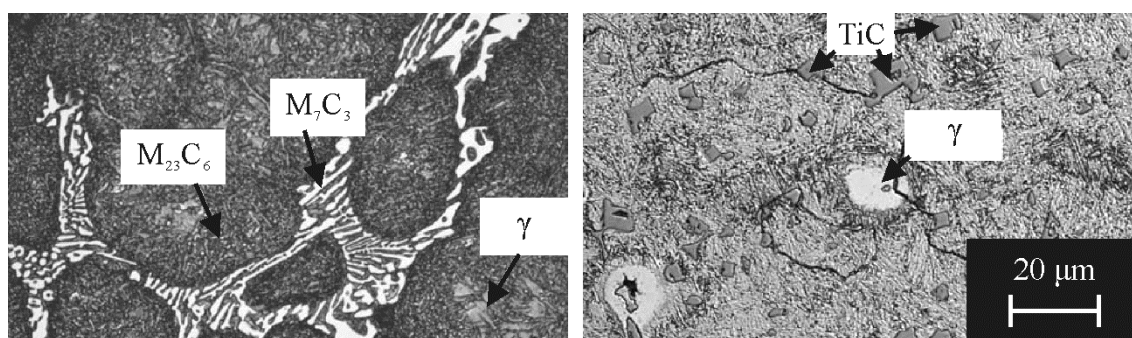
Aluminoterminen reaktio puolestaan tuottaa varsin hienon partikkelikoon, mutta mikrorakenteeseen muodostuu titaanikarbidin lisäksi alumiinioksidia Al_2O_3 [69].

Pintamodifikaatiomenetelmillä voidaan saavuttaa suurten jäähtymisnopeuksien ansiosta erittäin hieno, mikrometriluokan alittava lujitepartikkelikoko. Tällaisiin menetelmiin lukeutuvat muun muassa reaktiivinen kaasuinjektointi ja pintasulautusmenetelmät. Pintamodifikaatiomenetelmät ovat kuitenkin usein kalliita. [68-69]

4.1.2 Titaanikarbidi-metallimatriisikomposiittien ominaisuudet

Titaanikarbidilujituksella voidaan kasvattaa teräksen kimmomoduulia, lujuutta, kovuutta ja kulumiskestävyyttä [68 ja 71- 74, katso 68]. Komposiitin kulumista voidaan hidastaa merkittävästi titaanikarbidin määrällä ja jakautumisella; Hieno partikkelikoko ja -jakauma sekä suuri -määrä parantavat kulumiskestävyyttä [69].

Doğan et al. [75] tutkivat titaanistabiloinnin vaikutusta martensiittisen, valetun kromiteräksen AISI 440C sitkeyteen ja abrasiivisen kulumiskestävyyteen. Yhden prosentin hiiltä sisältävä kromiteräs AISI 440C on hyvin abraasiota kestävä mutta hauras. Tutkittu kromiteräksessä esiintyi martensiitin lisäksi jäännösausteniittia, runsaasti suurikokoisia eutektoidisesti muodostuneita M_7C_3 -karbidierkaumia sekä sekundäärisiä, hienojakoisia M_{23}C_6 -erkaumia, kuten havaitaan kuvasta 4.1.a. Kuvasta 4.1.b havaitaan, että korvaamalla osa kromista titaanilla, saatiin laajat M_7C_3 -erkaumat korvattua pyöreillä tai kulmikkailla, pienikokoisilla titaanikarbidipartikkeleilla. Materiaalin iskusitkeys parani noin 2 joulestä 8 jouleen, ja abraasionkestävyys vaihteli abrasiivimateriaalista ja sen partikkelikoosta riippuen. Materiaalin kulumiskestävyyttä pystyttiin parantamaan lisäämällä sen titaanikarbidipitoisuutta, jolloin sekä titaani- että hiilipitoisuutta täytyi lisätä. [75]



Kuva 4.1 Martensiittisen kromiteräksen mikrorakennetta a) puhtaassa AISI 440C -teräksessä ja b) seoksessa, jossa osa kromista on korvattu titaanilla [75].

Klaasen et al. [65] vertailivat runsaslujitteisten (50 – 90 p-%) perinteisten wolframikarbidi-kobolttikovametallien ja titaanikarbidilujitteisten nikkeli- ja teräsmatriisikomposiittien abraasiokestävyyttä mukautetulla kumipyöräabraasiokokeella. Koetulosten perusteella kovametallien kulumiskestävyys oli parempi kuin titaanikarbidilujitteisten komposiittien vastaavalla lujitepartikkelien tilavuusosuudella. Titaanikarbidilujitteisista komposiiteista teräsmatriisiset kestivät abraasiota paremmin kuin nikkelimatriisiset.

Havaintojen mukaan abraasikestävyyteen vaikuttivat ensisijaisesti seoksen kimmomoduuli ja lujuus. [65]

Choi et al. [76] tutkivat molybdeenipitoisuuden vaikutusta SHS-menetelmällä valmistetun nikkelimatriisisen titaanikarbidilujitetun komposiitin mikrorakenteeseen, kulumiskestävyyteen ja korroosionkestävyyteen. Tutkimuksissa havaittiin, että molybdeenin lisääminen lähtöaineisiin tuotti TiC-partikkelien ja nikkelimatriisin rajapintaan (Ti,Mo)C-karbidikerroksen, joka ehkäisi titaanikarbidin rakeenkasvua ja sen liukenemista nikkelisulaan. Seurauksena oli titaanikarbidipartikkelien selvästi hienompi raeko-ko ja lievästi parempi abraasiokulumiskestävyys, mutta heikompi korroosiokestävyys NaOH-liuoksessa. Molybdeeniseostuksen tuottamaa parempaa kulumiskestävyyttä selitettiin hienommalla partikkelikoolla ja -jakaumalla sekä rajapinnan korkeammalla lujuudella. [76]

4.1.3 Terässulan ja titaanikarbidin välinen kostutus

Lujitepartikkelien ja metallisulan välinen hyvä kostutus on tärkeä tekijä metallimatriisikomposiittien valmistuksessa. Puhtaan rautasulan kostutuskulma tyhjiössä, noin 1550 °C lämpötilassa kiinteää titaanikarbidia vasten on noin 40°. [62, 77-78].

Heikkinen [63] tutki osana SULA-TAJU-projektia ruostumattomien terästen tiettyjen seosaineiden vaikutusta terässulan ja kiinteän, stoikiometrisen titaanikarbidin väli-seen kostutuskulmaan argon-vety-ympäristössä. Tutkimuksessa puhtaan raudan kostutuskulmaksi saatiin 33°. Paras kostutus saavutettiin noin 8 minuutin kuluttua kostutuskokeen alusta. Pii- ja kromiseostuksella ei ollut merkittävää vaikutusta kostutuskulmaan. Kromiseostuksella paras kostutuskulma kuitenkin saavutettiin lyhyemmässä ajassa suhteessa puhtaaseen rautaan. Sekä nikkeli- että molybdeeniseostuksella saavutettiin erinomaiset kostutuskulmat, luokkaa 15 – 9 °. Näillä seosaineilla kostutuskulmat pienenevät matalalla tasolle hyvin nopeasti. Nikkeli ja molybdeeni vaikuttivat toimivan aktiivisina seosaineina kostutusta parantaen. Austeniittisella korroosionkestävällä teräksellä AISI 304, joka sisälsi 20 % kromia, 9 % nikkeliä ja 0,3 % molybdeeniä, saavutettiin kostutuskulma 36,5°, joka oli hieman huonompi kuin puhtaalla raudalla. Tosin korroosionkestävän teräksen sulan lämpötila oli matalampi kuin binääristen seosten tapauksessa. SULA-TAJU-projektin reaktiovalukokeissa käytetyn duplex-teräksen ASTM A 890 A4 yhteenlaskettu nikkeli- ja molybdeenipitoisuus on samaa luokkaa kuin kostutuskulmamittausten austeniittisessä laadussa. [63]

Kostutuskulmanäytteiden elektronimikroskooppitarkastelussa havaittiin, että kokeiden seurauksena titaanikarbidin ja metalliseoksen rajapintaan oli muodostunut rajapinta, jossa metallisula oli tunkeutunut titaanikarbidiin raerajoja pitkin liuottaen titaani ja hiiltä itseensä. Puhtaan raudan ja korroosionkestävän teräksen AISI 304 tapauksissa metallisulaan liuenut hiili ja titaani diffundoituivat koko sulapisaran alueelle ja erkautuivat uudelleen titaanikarbidiksi, kunnes sula ei enää sisältänyt titaania. Sen sijaan matriisimetalliin jäi liuenneeksi runsaasti hiiltä. Heikkisen mukaan metallimatriisiin jääneen hiilen määrää voidaan vähentää kasvattamalla titaanikarbidin Ti:C-ainemääräsuhdetta. [63]

Samoin kuin titaani myös molybdeeniseostus poistui täysin metallisulasta muodostaen titaanikarbidipartikkelien ja metallimatriisin rajapintaan karbidia, joka sisälsi titaania ja molybdeeniä. Heikkisen mukaan tällainen rajapintafaasi voi vaikuttaa lujitepartikkeleiden ja koko komposiitin ominaisuuksiin. [63]

4.2 Titaanikarbidilujitteiset korroosionkestävät teräskomposiitit

Rokanopoulou ja Papadimitriou [79] valmistivat plasmakaarisulatusmenetelmällä (PTA) 1,5 mm paksuisia titaanikarbonitridisiä pintakerroksia duplex-teräkseen 2205. Menetelmässä Ti(C,N)-partikkelit muodostuivat sulautettuun pintakerrokseen titaanikarbidijauheen ja joko plasmakaaresta ja terässulasta sitoutuneen typen reaktion kautta. Lopputuotteissa ei raportoitu esiintyvän sekundäärisiä faaseja. Ferriitin suhteellinen tilavuusosuus kuitenkin kasvoi voimakkaasti, koska austeniittia stabiloivaa typpeä siirtyi lujitepartikkeleihin.

SULA-TAJU-projektissa, jonka osana tämä työ on tehty, titaanikarbidilujitteisia metallimatriisikomposiitteja valmistettiin reaktiovalumenetelmällä käyttäen sideaineena rautaa, nikkeliä, duplex-terästä Duplok 22 tai superausteniittista terästä SMO 264. Titaani- ja hiilijauheista valmistettiin reaktiivinen seos ainemääräsuhteella 1:1. Reaktiiviseen seokseen lisättiin 16 p-% molybdeeniä. Ti-Mo-C-seokseen lisättiin sideaineeksi edellä mainittuja metallijauheita 8, 16 tai 25 p-%. Lisäksi projektissa testattiin useiden valusuunnittelun parametrien vaikutusta valun onnistumiseen. [80]

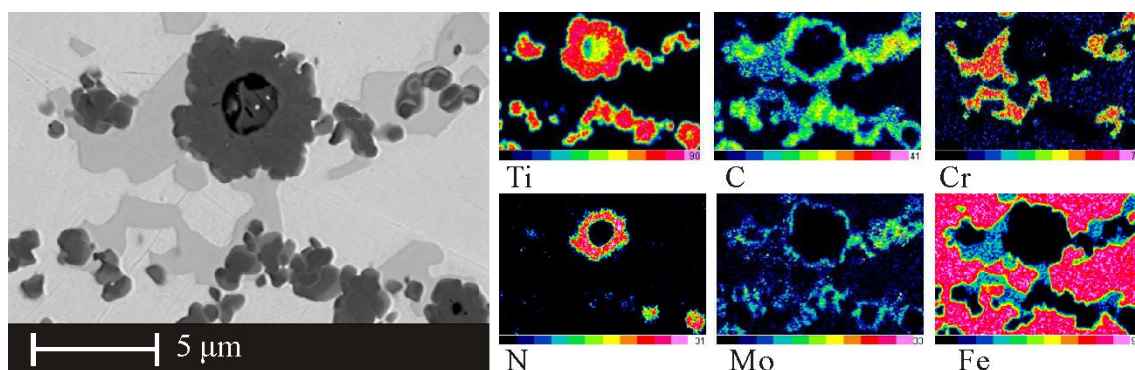
SULA-TAJU-projektin reaktiovalujen karakterisoinnin perusteella Tiusanen et al. [81] havaitsivat molybdeenin lisäyksen tuottavan titaanikarbidipartikkelien ympärille molybdeenipitoisen kerroksen ja hienontavan partikkelien kokoa. Duplex-sideainetta 25 p-% sisältäneen molybdeenittömän lujitepartikkelien halkaisijajakauma oli 1,8 – 2,6 µm ja kovuusjakauma 520 – 640 HV3. Vastaavan molybdeenillisen näytteen jakaumat olivat 1,1 – 1,8 µm ja 410 – 790 HV3. Kovuuden keskiarvo oli molemmilla näytteillä samaa luokkaa, noin 600 HV3. Molybdeenin havaittiin rajoittavan titaanikarbidin rakeenkasvua, mikä vastasi Choin et al. [76] havaintoja TiC-Ni-Mo-komposiitista. [81]

Duplex-teräs Duplok 22 tuotti sideaineena kapeamman titaanikarbidipartikkelien halkaisijajakauman 1,1 – 1,8 µm suhteessa rautasideaineen jakaumaan 0,3 – 1,8 µm. Rautasideaineella saavutettiin siis pienempi keskimääräinen partikkelikoko. [81]

Sideainemäärän havaittiin vaikuttavan käänteisesti sekä lujitepartikkelien tilavuusosuuteen, että lujitekerroksen kovuuteen. Suurimmalla sideainepitoisuudella saavutettiin suurin keskikovuus. Tämän katsottiin johtuvan siitä, että sideaineen lisäys vähensi lämmöntuontia SHS-reaktiosta terässulaan, minkä seurauksena terässulan viskositeetti kasvoi, ja sen tunkeutuvuus lujitekerrokseen väheni. [81]

SULA-TAJU-projektin duplex-teräs-matriisisissa reaktiovalukoenäytteissä havaittiin lujitekerroksissa paikoitellen suuria, sekundäärisiä karbidierkaumia lujitepartikkeleiden ympärillä. Nämä karbidierkaumat sisälsivät runsaasti rautaa, kromia ja molybdeeniä, ja niiden pääteltiin olevan ruostumattomissa teräksissä esiintyvää haitallista kar-

bidia $M_{23}C_6$. Kuvan 4.2 BSE-kuvassa nämä karbidit esiintyvät keskiharmaina erkaumi-
na, ja sisältävät alkuainekarttojen perusteella huomattavasti enemmän hiiltä, kromia ja
molybdeeniä kuin ympäröivä metallimatriisi. [80]



Kuva 4.2 BSE-kuva ja EDS-kartta SULA-TAJU-projektissa tutkitusta TiC-duplex-
teräsmatriisikomposiitista. EDS-kartoissa jokaisen alkuaineen on esitetty pitoisuuk-
sittain väreillä. Mustissa kohdissa alkuainetta ei ole havaittu ja vaaleanpunaisilla alueilla
pitoisuus on suurimmillaan. [80]

Myös Heikkisen [63] kostutuskulmamittausten kuvamateriaalissa esiintyy Fe-Cr- ja
AISI 304 -sulilla tehdyissä kokeissa erkaumia, joiden EDS-analyysillä määritetty koos-
tumus vastasi läheisesti kuvassa 4.2 esiintyvien haitallisten karbidien koostumusta.

Wu et al. [82] havaitsivat tutkimuksessaan, että in-situ-menetelmällä valmistettu ti-
taanikarbidilujitteinen austeniittinen ruostumaton teräs AISI 304 korrodoitui suolahap-
poliuoksessa voimakkaammin kuin puhdas, lujitteeton teräs. He lisäsivät valusulaan
titaani-, hiili- ja rauta-jauheista puristettuja esivalmistekappaleita, jotka reagoivat ja
hajosivat sulassa muodostaen tasaisesti jakautuneen lujitteen. Valukappale, uudelleensu-
latettiin, valettiin ja muokattiin, minkä jälkeen sille tehtiin austenointi-
kehkutus 1050 °C lämpötilassa. TiC-lujitteisessa teräksessä havaittiin kromirikkaita karbideja, jotka olivat
köyhdyttäneet teräsmatriisia kromista. Näytteille suoritettiin altistuskokeita 5 p-% suo-
lahappoliuoksessa seuraten korroosiopotentiaalia ja -virrantiheyttä. Korroosion määrä
mitattiin painohäviönä. Korroosiopotentiaalin perusteella TiC-lujitteisten näytteiden
havaittiin korrodoituvan nopeammin kuin puhtaan teräksen. Lujitteettomassa näytteessä
esiintyi paljon pistekorroosiota, kun taas lujitteellisissa näytteissä syöpyminen esiintyi
erityisesti titaanikarbidipartikkeleiden ja austeniittimatriisin välisten faasirajojen kor-
roosiona, joka johti TiC-partikkelien irtoamiseen kappaleen pinnasta. [82]

Wu et al. [82] päättelivät titaanikarbidilujituksella olevan monimutkainen vaikutus
korroosionkestävän teräksen korroosionkestävyyteen. Ensinnäkin titaanikarbidipartikke-
lien oletettiin heikentävän materiaalin passivaatiokalvoa paikallisesti. Lisäksi titaanikar-
bidi on jalompaa kuin austeniittinen matriisi, joka oli myös paikoitellen köyhtynyt kro-
mista, joten TiC-partikkelit mahdollisesti aiheuttivat mikrogalvaanisia pareja, mikä johti
selektiiviseen korroosioon. Toisaalta titaanikarbidi hienonsi austeniitin raekokoa, ja näin
ollen lisäsi raerajatiheyttä, mikä vähensi korroosion tunkeutumissyvyyttä materiaaliin.
[82]

TiC-lujituksen aiheuttamasta karbidinmuodostuksesta ovat raportoineet myös Poopola et al. [83] ja Lee et al. [84]. Poopola et al. [83] lujittivat austeniittista korroosionkestävää terästä AISI 304L titaanikarbidilla käyttäen laserinjektointia. Materiaaliin muodostui TiC-partikkelien lisäksi kromia ja titaania sisältävää karbidia, joka heikensi sen korroosionkestävyyttä. Lee et al. [84] puolestaan tutkivat teräksen AISI 304 lujittamista elektronisäteilytysmenetelmällä, jossa elektronisäteellä sulautetaan pohjamateriaalin pintaa ja sen pinnalle levitettyä jauhetta johtaen lujitekerroksen muodostumiseen. Lujitejauheina käytettiin eri näytteissä titaanikarbidijauhetta tai titaani- ja hiilijauheiden seosta. Valmista titaanikarbidijauhetta käytettäessä havaittiin sekundäärisinä karbideina vain eutektisesti muodostunutta titaanikarbidia, kun taas alkuainejauheita käytettäessä lujitekerrokseen muodostui myös karbidia Cr_{23}C_6 . [84]

Kirjallisuudessa ei havaittu muita viitteitä siihen, että muissa TiC-teräsmatriisikomposiittien tutkimusprojekteissa olisi havaittu mikrorakenteissa sekundäärisiä, ei toivottuja faaseja. On kuitenkin mahdollista, että niitä on esiintynyt, mutta niitä on pidetty epäolennaisina tai haluttu jättää raportoimatta julkisesti.

Tässä työssä keskitytään projektissa havaittujen haitallisten faasien eliminointiin lämpökäsittelyillä. Tämän vuoksi reaktiovalukoenäytteiden metallimatriisin mikrorakenteen tarkempi kuvaus on käsitelty kokeellisessa osassa, luvussa 6.1.

5 TUTKIMUSMENETELMÄT JA MATERIAALIT

5.1 Materiaalit

Näytemateriaalina käytettiin SULA-TAJU-projektin yleisiin tutkimuksiin valmistettuja reaktiovalukoenäytteitä ST5R5, ST7R1, ST7R4, ST11R7, ST16R1 ja ST16R3 sekä puhtaasta duplex-teräksestä valmistettua referenssivalukoenäytettä ST7R8. Näyteaineiston valmistus käsitellään esittelemällä ensin lujitevalmisteiden ja sitten reaktiovalukoenäytteiden valmistusmenetelmä. Taulukossa 5.1 on esitetty tutkittujen näytteiden dimensiot sekä niille tehtyjen lämpökäsittelyiden muuttuvat parametrit sekä vaikutusajan arvio.

Taulukko 5.1 Työssä tutkittujen lämpökäsittelynäytteiden lämpökäsittelyparametrit, dimensiot ennen lämpökäsittelyä sekä lämpökäsittelyn ajallinen vaikuttavuus paksuuden suhteen.

Valukoenäyte	Lämpötila [°C]	Aika [min]	Jäähdytysmenetelmä	Korkeus/leveys/paksuus [mm]	vaikuttavuus [h/tuuma]
ST5R5	valutilainen			17/14/12	-
	1120	10	veisammutus	17/14/13	0,3
	1120	20	veisammutus	17/14/12	0,7
	1120	60	veisammutus	17/14/12	2,1
	1120	180	veisammutus	12/13/11	6,9
ST7R1	valutilainen			15/22/12	-
ST7R4	valutilainen			15/14/14	-
	1120	180	veisammutus	13/14/16	5,9
ST7R8	valutilainen			17/11/13	-
	1120	180	veisammutus	17/11/13	6,9
ST11R7	valutilainen			13/16/14	-
	1120	10	veisammutus	14/13/14	0,3
	1120	20	veisammutus	14/14/14	0,6
	1120	60	veisammutus	14/15/14	1,8
	1120	180	veisammutus	15/16/14	5,4
ST16R1	valutilainen			12/10/9	-
	1120	180	veisammutus	12/10/9	8,5
ST16R3	valutilainen			15/27/19	-
	1120	180	veisammutus	22/14/14	5,4
	1120	180	ilmajäähdytys	22/14/14	5,4
	1200	180	veisammutus	22/12/15	6,4

5.1.1 Lujitevalmisteiden valmistus

Lujiteinsertit valmistettiin VTT:llä käyttäen lähtöaineina jauhemuotoista titaania, hiiltä ja molybdeeniä, sekä sideainetta, joka oli tässä työssä käsitellyissä näytteissä joko dup-

lex-terästä Duplok 22, joka vastaa koostumukseltaan reaktiovaluissa käytettyä lajia ASTM A 890 A4, tai Outokummun superausteniittista lajia SMO 264 (ASTM UNS S32654). Lajin SMO 264 tyypillinen koostumus on 0,01 p-% hiiltä, 24 % kromia, 22 % nikkeliä, 7,3 % molybdeeniä, 0,5 % typpeä ja pieniä määriä muita seosaineita. Sekä lujiteinserttien että valukoe-kappaleiden valmistuksen muuttuvia parametreja on esitetty taulukossa 5.2. Titaanijauheen partikkelikoko oli alle 5 µm ja Duplok 22:n alle 50 µm. Hiili lisättiin hienona nokena. [80]

Jauheen reaktiivinen osa valmistettiin sekoittamalla titaani, hiili ja molybdeeni keskenään pudotusmyllyssä. Tässä työssä tutkittujen näytteiden hiilen ja titaanin ainemääräsuhte stoikiometrinen, 1:1. Molybdeeniä reaktiiviseen seokseen lisättiin 14 p-%. Metallinen sideaine lisättiin valmiiseen reaktiiviseen seokseen atriittorilla, ja tässä työssä käsiteltyjen näytteiden sideainepitoisuudet olivat 12 tai 8 painoprosenttia. [80]

Taulukko 5.2 Valukoe-kappaleiden muuttuvia valmistusparametreja [80].

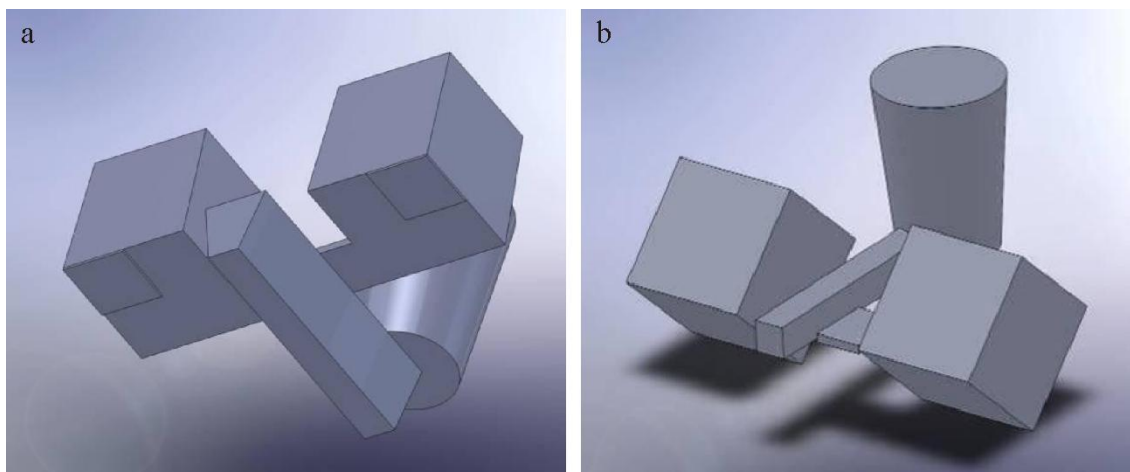
Valukoe-kappale	Ti:C-suhde [a-%]	Sideaine	Sideaineen määrä [p-%]	Lujitevalmisteen paksuus [mm]	Suojalevyn paksuus [mm] ja materiaali
ST5R5	50:50	Duplok 22	12	5	-
ST7R1	50:50	Duplok 22	8	6,5	-
ST7R4	50:50	Duplok 22	12	6,5	-
ST7R8	50:50	-	-	-	-
ST11R7	50:50	SMO 654	12	9	0,8 austeniittinen
ST16R1	50:50	Duplok 22	12	10	2,0 duplex
ST16R3	50:50	Duplok 22	8	5	2,0 duplex

Lähtöainejauheista valmistettiin puristeinserttejä, joiden paksuudet vaihtelivat 1,5 – 14 mm välillä. Jauheet kostutettiin niin, että ne sisälsivät puristusvaiheessa 10 p-% vettä.. Kostutettu jauhe puristettiin 50 mm x 50 mm kokoisessa teräsmuotissa 20 – 60 MPa paineella haluttuun paksuuteen. [80]

5.1.2 Valukoenäytteiden valmistus

Reaktiovalukokeet suoritettiin Valimoinstituutilla käyttäen hiekkavalua. Valumuotteina käytettiin kuvassa 5.1 esitettyjä hiekkamuotteja, joilla valmistettiin kerralla kaksi yhden kuutiodesimetrin kokoista, kuution muotoista valukoe-kappaletta. Lujitevalmisteet asetettiin valumuottien pohjalle ennen valua. Osassa valukokeista lujitevalmisteet suojattiin eripaksuisilla austeniittisilla tai austeniittis-ferriittisillä ruostumattomilla teräslevyillä, jotteivät ne huuhtoutuisi valusulan mukaan kaadon aikana. Kuvan 5.1 a. mukaista muot-

tia käytettiin valukokeessa ST5R, kun taas muissa valuissa käytettiin kuvan 5.1.b mukaista muottia. Valumuotit valmistettiin pääasiassa alphasetillä tai furaaiahartsisysteemillä kovetetusta puhtaasta kvartsihiekkasta, mutta valukoesarjassa ST5R käytettiin kierätettyä kvartsihiekkää, minkä vuoksi näytteisiin muodostui runsaasti rikkipitöisiä erkaumia.. [80]



Kuva 5.1 Työssä käsiteltyjen valujen geometriat a) valukokeessa ST5R ja b) muissa valukokeissa. Valukoesarjassa ST5R käytettiin muottia, jossa jakotaso oli varsinaisten näyteonkaloiden pohjatahkojen tasolla. Muissa valukoesarjoissa jakotaso oli näyteonkaloiden sivutahkon lävistäjällä.

Sulatukset suoritettiin sadan kilogramman induktiuunilla ilma-atmosfäärissä, ja valut suoritettiin esilämmitetyssä huulisenkassa. Reaktiovalujen pohjamateriaalina käytettiin korroosionkestävää valettavaa duplex-terästä ASTM A 890 A4 [37]. Tosin valukoesarjassa ST5R valumateriaalina käytettiin osittain kiertoromua aiemmista valuista. [80] Kiertoromun koostumus ei ole välttämättä täysin vastannut standardin vaatimuksia. Taulukossa 5.3 on esitetty työssä käsiteltyjen valukoesarjojen alkuaineanalyysit valukanavasta, sekä vertailuarvoina standardissa määrätyt pitoisuudet. Alkuaineanalyysit mitattiin Valimoinstituutilla optisella emissiospektrometrillä valukanavista. Tulokset ovat viiden mittauksen keskiarvoja. Hiilipitoisuus on ylittänyt standardin määräämän maksimiarvon kaikissa reaktiovaluissa lukuun ottamatta valukoesarjaa ST7R.

Taulukko 5.3 Valukoesarjojen alkuaineanalyysit valukanavista sekä standardissa ASTM A 890 A4 määrätyt alkuaineiden maksimimäärät tai vaihteluvälit painoprosentteina.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
ASTM A 890 A4	0,03	1,50	1,00	0,04	0,020	21,0-23,5	4,5-6,5	2,5-3,5	1,00	0,10-0,30
ST5R	0,11	0,75	0,56	0,00	0,018	21,70	5,59	2,14	0,39	
ST7R	0,02	0,43	0,14	0,00	0,003	21,44	5,90	3,03	0,22	
ST11R	0,11	1,57	0,52	0,02	0,005	18,97	6,95	2,71	0,41	
ST16R	0,09	0,64	0,75	0,01	0,005	20,65	5,29	2,93	0,18	

5.2 Näytteenvalmistus

Valukoenäytteistä irrotettiin laikkaleikkurilla pienikokoisia, suorakulmaisia särmiöitä, joista voitiin tutkia lujitekerrosta, pohjamateriaalia ja niiden välistä rajapintakerrosta. Taulukossa 5.1 on esitetty mikroskooppisiin tarkasteluihin valmistettujen näytekappaleiden dimensiot ennen lämpökäsittelyitä. Mikrorakenteen karakterisointia varten valmistettuihin näytteisiin valmistettiin hieet lujitekerroksen suhteen kohtisuoraan tasoon. Korkeus viittaa näytekappaleen lujitekerroksen suhteen kohtisuoraan, leveys toiseen hietason suuntaiseen ja paksuus hietason suhteen kohtisuoraan dimensioon. Sitkeys- ja korroosiokokeiden näytteiden valmistus on kuvattu erikseen kyseisiä kokeita koskevissa alaluvuissa.

Hiontaa ja kiillotusta varten näytteet joko valettiin sähköä johtaviin polymeerinapeihin tai kiinnitettiin erityisesti tähän tarkoitukseen tehtyihin teräksisiin näytteenpitimiin. Metallisia näytteenpitimiä käytettiin, koska ne mahdollistivat elektrolyyttisen syövytyksen irrottamatta näytettä näytteenpitimestä. Muoviset näytteenpitimet täytyi hajottaa syövytystä varten, jolloin näytteen hionta täytyi aloittaa alusta, mikäli pinta vahingoittui. Metallisissa näytteenpitimissä ja muovinapeissa valmistetuissa näytteissä ei havaittu keskinäisiä eroja.

Näytteiden hionta ja kiillotus suoritettiin Buehler Phoenix 4000 -automaattihiomakoneella. Taulukossa 5.4 on esitetty tyypillisessä hionta- ja kiillotusoperaatiossa käytetyt hiomatarvikkeet ja parametrit. Voima on kohdistettu erikseen kuhunkin näytteeseen. Hioma-alustan ja näytteenpitimen välinen pyörimissuunta on ollut karkeassa hionnassa vastakkainen hiontanopeuden parantamiseksi ja samansuuntainen hienomman hionnan ja kiillotuksen yhteydessä. Näytteet puhdistettiin ultraääni-pesurilla etanolissa kiillotuksen jälkeen. Tasoon hiominen suoritettiin Struersin MD-Piano -timanttihiomalevyllä, minkä jälkeen näytteet hiottiin Buehlerin Apex DGD -timanttihiomalevyillä. Ensimmäinen kiillotusaste suoritettiin Struersin vesipohjaisella 3 µm DP-Dac -timanttisuspensiolla ja MD-Dac -kankaalla. Loppukiillotukseen käytettiin vesipohjaista 1 µm DP-Nap B -timanttisuspensiota ja MD-Nap -kangasta.

Taulukko 5.4 Tyypillisiä näytteiden hionnan ja kiillotuksen parametreja.

Abrasiivi	Voima [N]	Pyörimis- nopeus [rpm]	Pyörimissuunta	Aika [min]
Struers MD-Piano 120	30	300	Vastakkainen	Kunnes näyte tasomainen
Buehler Apex DGD 70 µm	20	200	Vastakkainen	4
Buehler Apex DGD 15 µm	20	200	Vastakkainen	4
Buehler Apex DGD 3 µm	15	150	Samansuuntainen	4
MD-Dac + PD-Dac 3 µm	8	100	Samansuuntainen	4
MD-Nap + PD-Nap B 1 µm	8	100	Samansuuntainen	6

Lujitekerroksen ja pohjamateriaalin kovuusero ja näytteiden huokoisuus vaikeuttivat näytteenvalmistusta. Kovat lujitepartikkelit naarmuttivat pehmeää pohjamateriaalia, ja lujitepartikkeleita sekä mahdollisesti myös abrasiivipartikkeleita jäi huokosiin. Osa näytteistä täytyi puhdistaa ultraäänipesurilla etanolissa hiontavaiheiden välillä.

5.3 Lämpökäsittelyt

Näytteille suoritettiin lämpökäsittelyitä, joilla pyrittiin liuottamaan valun jälkeisessä jäähtymisessä muodostuneita haitallisia faaseja. Lämpökäsittelyt suoritettiin putkiuunissa argon-suojakaasussa, koska materiaalin tiedettiin hapettuvan voimakkaasti korkeissa lämpötiloissa. Taulukossa 5.1 on esitetty tässä työssä tutkitut näytteet lämpökäsittelyparametreineen. Pääasiassa käytettiin standardissa ASTM A 890/A 890M (-99) [37] lajille ASTM A 890 A4 määrättyä minimiliuotushehkuslämpötilaa 1120 °C ja vesisammutusta. Liuotushehkusaikaa vaihdeltiin välillä 10 – 180 minuuttia. Taulukon 5.1 viimeisessä sarakkeessa on esitetty lämpökäsittelyille laskettu vaikutusajan riittävyttä kuvaava arvo, joka kertoo, kuinka monta tuntia näytettä on käsitelty paksuustuumaa kohti. Lisäksi testattiin 1200 °C liuotushehkuslämpötilan ja ilmajäähdätyksen vaikutusta.

Lämpökäsittelyistä näytteistä tehtiin lujitekerrokseen nähden kohtisuorat hieet siten, että näyte halkaistiin sen ohuimmalta sivulta jättäen etäisyyttä pintaan noin puolet alkuperäisestä paksuudesta kyseisessä suunnassa. Näin voitiin tarkastella lämpökäsittelyn vaikutusta kappaleen sisäosiin.

5.4 Mikrorakenne- ja koostumustutkimukset

Lämpökäsittelyiden vaikutusta materiaalin rakenteeseen tutkittiin pääasiassa mikrosko-piamentelmillä, mutta myös koostumusanalyysimenetelmiä käyttäen.

5.4.1 Pyyhkäisyelektronimikroskopia

Pyyhkäisyelektronimikroskooppia Philips XL30 käytettiin näytteiden faasien tunnistamiseen sekä pienimpien erkaumien tarkasteluun ja murtopintojen kuvaamiseen. Faasien koostumuseroja vertailtiin EDS-analyysien avulla, ja eri faasien erottamiseksi toisistaan näytteistä otettiin BSE-kuvia. Työssä esitetyt EDS-analyysit ovat 3 – 5 mittauksen keskiarvoja. EDS-analyysien perusteella tehtiin eri faasien hiilipitoisuuksista kvalitatiivisia päätelmiä siitä huolimatta, että hiilipitoisuuden määrittäminen menetelmällä on epätarkkaa. Hiilipitoisuuden painoprosentin lisäksi mittaustuloksissa on tarvittaessa esitetty sanallisia arvioita hiilipitoisuudesta. Myös typpipitoisuuden määrittäminen on EDS-menetelmällä epätarkkaa.

5.4.2 Optinen mikroskopia

Suurin osa työssä tehdystä karakterisoinnista suoritettiin optisella Nikon Eclipse MA100 -metallimikroskoopilla. Optisia tutkimuksia varten näytteitä syövytettiin elekt-

rolyyttisesti 10 M kaliumhydroksidiliuoksella, käyttäen 2,0 V tasavirtajännitettä sekä 4 – 7 sekunnin syövytysaikoja. Vander Voortin [85] mukaan elektrolyyttinen syövytys kyseisellä liuoksella 1,5 – 3 V tasavirtajännitteellä kolmen sekunnin ajan syövyttää σ -faasin punaruskeaksi, karbidit kellertäväksi ja ferriitin siniseksi sekä jättää austeniitin kirkkaaksi. Kaliumhydroksidiliuos on vahva emäs, jonka vaikutus syövytyksessä voi muuttua merkittävästi riippuen käytetystä syövytysjännitteestä ja -ajasta. Esimerkiksi hyvin lyhytkestoinen syövytys ei välttämättä paljasta karbideja ja jättää σ -faasin vaaleanpunaiseksi. [85] Lisäksi näytteiden titaanipitoisuus saattaa vaikuttaa esimerkiksi ferriitin värjäytymiseen. Titaanilla stabiloitujen Cr-Ni-tyyppisten ruostumattomien terästen ferriitti voi syövytettäessä 10 M KOH:lla elektrolyyttisesti noin 2 V jännitteellä värjäytyä skaalalla keltaisesta pronssinruskeaan ja σ -faasi samalla väriskaalalla mutta tummempana. [85] KOH-syövytyksen lopputulos on siis varsin tapauskohtainen.

Lisäksi osa näytteistä syövytettiin elektrolyyttisesti väkevällä ammoniakkiliuoksella NH_4OH (aq) 40 sekunnin ajan 1,5 V tasavirtajännitteellä, mikä Vander Voortin [85] mukaan vaikuttaa vain karbideihin. Näytteet kuvattiin mikroskoopilla ensin kaliumhydroksidiliuoksella syövytettynä tietyistä merkityistä kohdista, minkä jälkeen ne kiillotettiin uudelleen, ja syövytettiin ammoniakkiliuoksella. Näytteet kuvattiin molempien syövytysten jälkeen samoista kohdista, jolloin havaittiin, miten eri syövytteet vaikuttivat samaan faasiin.

Kaliumhydroksidi- ja ammoniakkisyövytysten lisäksi kokeiltiin kemiallista syövytystä Marblen reagentilla, joka Vander Voortin [85] mukaan 3 – 10 sekunnin altistuksella huoneenlämpötilassa paljastaa ruostumattomien terästen raerakenteen ja syövyttää σ -faasia.

5.4.3 Optinen emissiospektrometria

Valukoesarjojen emissiospektrometriset alkuaineanalyysit suoritettiin Valimoinstituutilla Belek Lab 3000S -laitteella. Menetelmässä tutkittavaa materiaalia höyrystetään valokaarella pieneltä alueelta hiepinnasta. Alkuaineiden atomit virittyvät ja säteilevät itselleen ominaisilla näkyvän valon aallonpituuksilla, joiden perusteella alkuaineet ja niiden pitoisuudet tunnistetaan. Laitteella ei voida tunnistaa tyyppipitoisuutta.

5.5 Sitkeyskokeet

Lämpökäsittelyjen vaikutusta matriisimateriaalin sitkeyteen testattiin suuntaa antavalla kokeella, jossa valukoekappaleesta ST11R7 leikattuja, suurin piirtein samankokoisia, esilovettuja kappaleita taivutettiin ruuvipenkin ja pihtien välissä. Taivutuskoenäytteiden dimensiot on esitetty taulukossa 5.5. Taivutuskoenäytteet oli leikattu laikkaleikkurilla ennen lämpökäsittelyä sauvamaisen muotoisiksi, ja titaanikarbidikerros sijaitsi sauvojen toisessa päässä. Kappaleet oli leikattu haluttuun muotoon laikkaleikkurilla ennen lämpökäsittelyä. Loveukset tehtiin rautasahalla noin 10 mm etäisyydelle titaanikarbidikerroksen ja pohjamateriaalin rajapinnasta lämpökäsittelyn jälkeen. Loveuksen kohdalla materiaalin paksuus oheni noin 3,5 millimetriin, ollen muilta osin noin 5 mm.

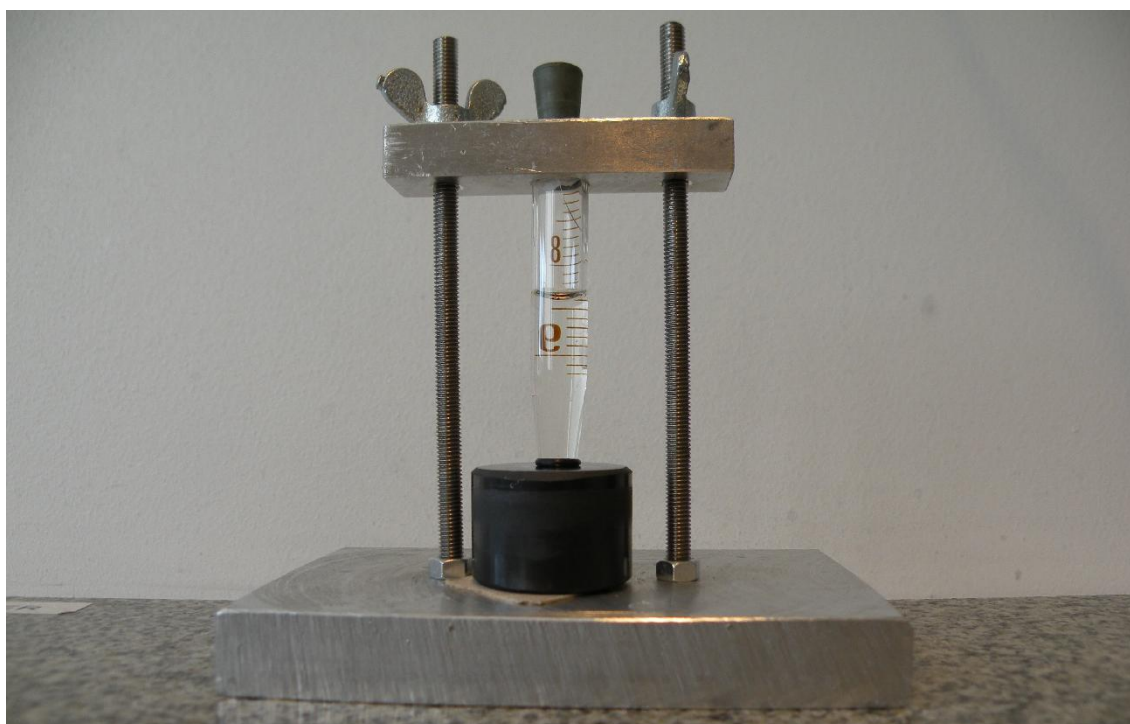
Taulukko 5.5 Valukoenäytteestä ST11R7 valmistettujen taivutuskoesauvojen dimensiot.

Lämpökäsittelyaika [min]	-	10	20	60	180
Murtuman etäisyys pinnoitteesta [mm]	11	10	10	10	11
Kavennuksen leveys [mm]	7,1	6,2	6,9	5,5	7,3
Kavennuksen paksuus [mm]	3,9	3,4	3,9	3,2	3,8

Näytteille ei kyetty suorittamaan luotettavampia ja kvantitatiivista tietoa antavia iskusitkeys-kokeita, koska saatavilla olleessa valukoe-kappaleissa ei ollut riittävästi hyvä- ja tasalaatuista näytemateriaalia, jonka dimensiot olisivat olleet riittävät iskukoesauvoihin.

5.6 Korroosiokokeet

Osana työtä suoritettiin valituille näytteille suuntaa antava korroosiokoe. Näytteet altistettiin natriumkloridiliuokselle kuvassa 5.2 esitellyn koelaitteiston avulla. Kiillotettua näytepintaa vasten painettiin puristimella lasinen nestesäiliö, ja kontakti tiivistettiin kumisella O-renkaalla. Napitettu tai irrallinen näyte eristettiin puristimen pohjasta kartongilla. Nestesäiliön yläpään ja puristimen kontakti tiivistettiin myös O-renkaalla ja täyttöaukko suljettiin kumikorkilla, jotta korroosiosysteemin vuorovaikutus ympäristön kanssa jäisi mahdollisimman vähäiseksi.



Kuva 5.2 Työssä käytetty korroosioaltistuskoe-laitteisto.

Korroosiivisena liuksena käytettiin 3,5 p-%, ionivaihdettuun veteen valmistettua natriumkloridiliuosta. Nestesäiliöön annosteltiin 1,5 ml liuosta. Säiliöön jäi myös ilmaa.

Putken yläpää suljettiin kumitulpalla mahdollisen ilmakierron estämiseksi. Altistuksen kesto oli 70 h.

Tutkitut korroosiokoenäytteet ja niiden koeparametrit on esitetty taulukossa 5.6. Kokeita suoritettiin sekä lujitekerroksen suuntaisille että sitä vastaan kohtisuorille hiepinnoille. Taulukossa 5.6 on ilmoitettu lämpökäsittelyparametrien ja korroosioaltistusajan lisäksi altistetun hietason suunta, sekä altistuskoealueella esiintyneet komposiittirakenteen osat. Kaikkien korroosiotestattujen valukoenäytteiden valmistuksessa oli käytetty puhdasta valumateriaalia ja lujiteinserttien sideaineena duplex-jauhetta duplok 22. Kaikkien lämpökäsitteltyjen näytteiden liuotushehkutusaika oli 180 minuuttia, ja ne sammutettiin veteen.

Kokeen jälkeen näytteet pestiin ultraäänipesurilla teknisessä etanolissa, ja tarvittaessa myös miedolla USF175-oksidinpoistopesuliuoksella. Näytteet kuvattiin optisella mikroskoopilla ennen ja jälkeen oksidinpoistopesun, jotta voitiin varmistaa, ettei pesu itsessään aiheuttanut merkittävää korroosiota. Näytteille suoritettiin optinen mikroskooppitarkastelu ennen ja jälkeen korroosiokokeen, ja tiettyjä näytteitä tarkasteltiin korroosiokokeen jälkeen myös elektronimikroskoopilla.

Taulukko 5.6 Korroosiokoenäytteiden hietasojen, lämpökäsittelyiden ja korroosiokokeiden tiedot.

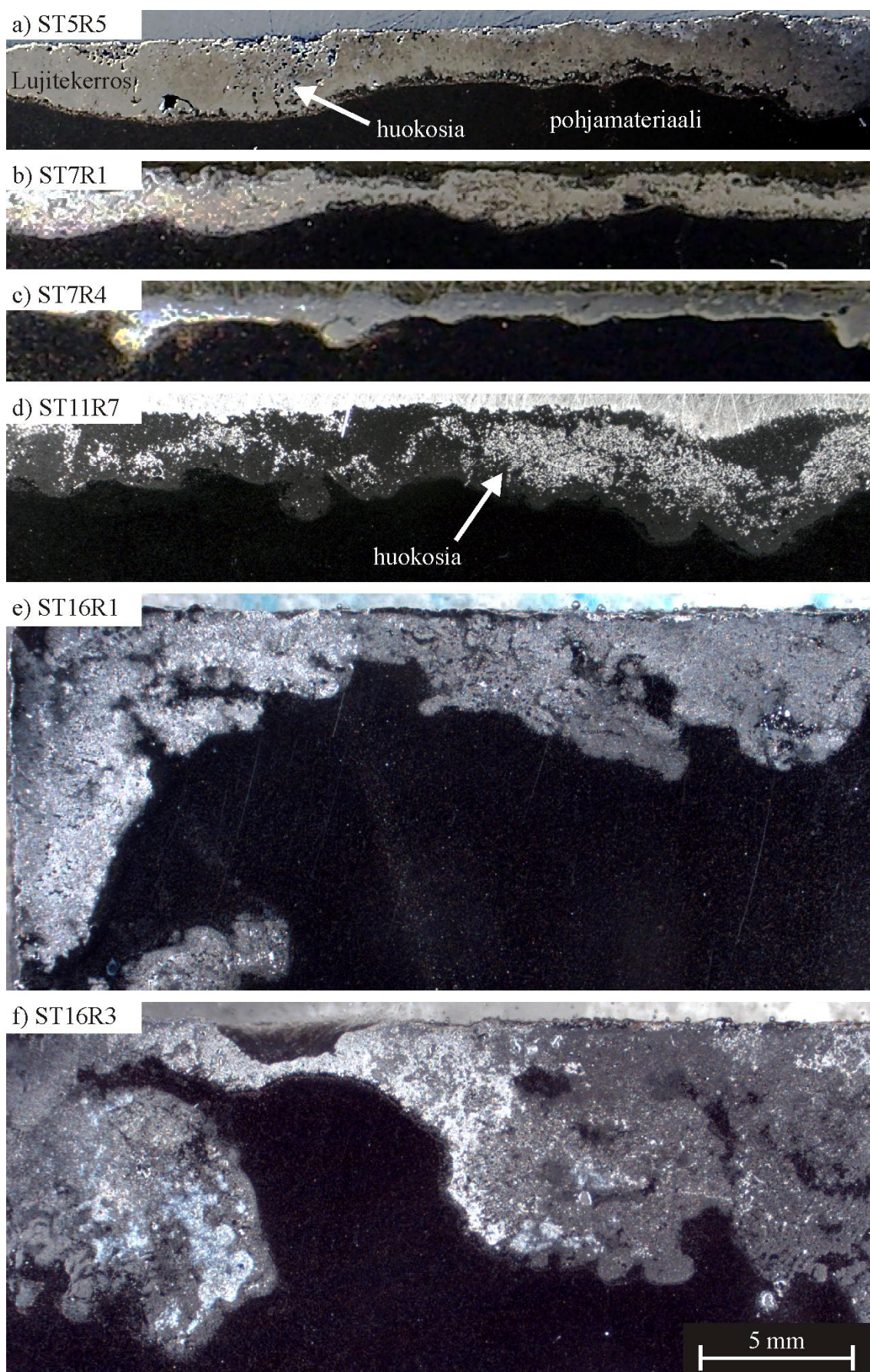
Valukoe-näyte	Hiesuunta	Kerros (etäisyys lujitekerroksesta [mm])	Lämpökäsittelylämpötila [°C]
ST7R8	pinnansuuntainen	pohjamateriaali (15)	valutilainen
	pinnansuuntainen	pohjamateriaali (15)	1120
ST16R1	pinnansuuntainen	lujitekerros/ rajpinta	valutilainen
	poikkileike	Lujite/rajpinta/ pohjamateriaali	valutilainen
	pinnansuuntainen	pohjamateriaali (9)	valutilainen
	poikkileike		1120
	pinnansuuntainen	pohjamateriaali (5)	1120
ST16R3	poikkileike	Lujite/rajpinta/ pohjamateriaali	valutilainen
	poikkileike	Lujite/rajpinta/ pohjamateriaali	1200

6 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

Tässä luvussa esitellään työssä saatuja koetuloksia ja tarkastellaan niiden merkitystä. SULA-TAJU-projektin aiempi tutkimustyö oli keskittynyt pääasiassa lujitekerroksen ja erityisesti lujitepartikkelien ominaisuuksiin. Metallimatriisin ominaisuuksia oli myös tutkittu ja yksittäisiä lämpökäsittelykokeiluja oli myös suoritettu. Tämän työn seurauksena käsitys metallimatriisin rakenteesta kuitenkin muuttui merkittävästi. Tämän vuoksi metallimatriisin mikrorakenne valutilaisena on kuvattu varsin yksityiskohtaisesti alaluvussa 6.1, minkä jälkeen lämpökäsittelyiden vaikutusta valukoenäytteiden mikrorakenteeseen, taivutussitkeyteen ja korroosiokestävyyteen tarkastellaan alaluvuissa 6.2, 6.3 ja 6.4.

6.1 Reaktiovalukoenäytteiden mikrorakenne valutilaisena

Reaktiovalukokeissa ei onnistuttu valmistamaan tasapaksuisia lujitekerroksia, ja myös lujitepartikkelit jakautuivat lujitekerroksissa epätasaisesti. Kuvassa 6.1 on esitetty työssä tutkittujen reaktiovalukoenäytteiden poikkileikkeitä, joista havaitaan, että lujitekerrosten paksuudet vaihtelevat paikallisesti merkittävästi. Valukokeissa ST5R5, ST7R1, ST7R4 ja ST11R7 saatiin aikaan suhteellisen tasaiset lujitekerrosten paksuudet, kun taas valukokeissa ST16R1 ja ST16R3 lujitevalmiste on hajonnut ja liikkunut voimakkaasti valutapahtuman aikana. Taulukossa 6.1 on vertailtu lujite-esivalmisteiden ja hieistä mitattuja lopullisten lujitekerrosten paksuuksia. Valmiit lujitekerrokset ovat merkittävästi ohuempia kuin esivalmisteet, mikä johtuu osittain lujitekerroksen tiivistymisestä reaktiovalun aikana mutta osaltaan myös esivalmisteen osittaisesta huuhtoutumisesta valusulan sekaan. Valukoenäytteissä ST16R1 ja ST16R3 lujitevalmiste oli kasaantunut valukappaleen nurkkaan, minkä vuoksi lujitekerros oli paikoitelleen erittäin paksu. Lujitekerroksen hajanainen rakenne on voinut aiheutua huuhtoutumisen lisäksi myös eksotermisen reaktion mahdollisesta etenemisestä lämpöräjähdysmekanismilla. Kaikkien valukoenäytteiden lujitekerroksissa oli jonkin verran huokoisuutta, ja eniten sitä esiintyi näytteissä, joiden lujite-esivalmiste ei ollut pysynyt aloillaan. Kuvassa 6.1.a huokokset esiintyvät lujitekerrosta tummempina ja kuvissa 6.1.b-f vaaleampina kuin lujitekerroksen tiivis materiaali.

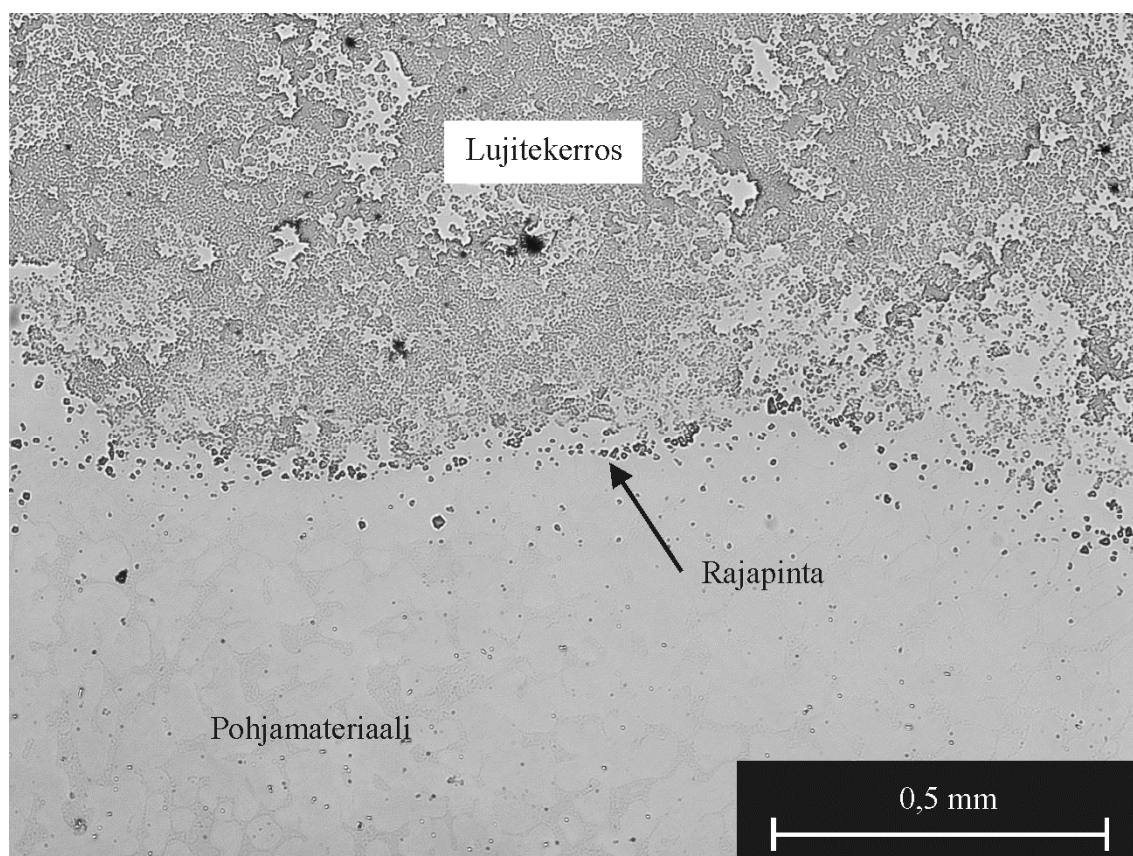


Kuva 6.1 Makroskooppisia poikkileikkeitä työssä tutkituista reaktiovalukoenäytteistä.

Taulukko 6.1 Reaktiovalukokeiden lujite-esivalmisteiden ja valmiiden lujitekerrosten paksuuksia.

Reaktiovalukoenäyte	ST5R5	ST7R1	ST7R4	ST11R7	ST16R1	ST16R3
Lujitevalmisteen paksuus [mm]	5	6,5	6,5	9	10	5
Lujitekerroksen paksuus [mm]	1,5 - 3,3	0,8 - 2	0,4 - 1,9	1,8- 4	0 - 4,7	0 - 8,6

Reaktiovalukoenäytteiden kesken esiintyi merkittäviä eroja mikrorakenteessa riippuen lujitevalmisteen ja valumateriaalin koostumuksesta sekä valutapahtuman onnistumisesta. Kuitenkin tietyt kerrostumat olivat selvästi esillä kaikissa näytteissä. Näihin lukeutuu lujitekerros, pohja- eli valumateriaali ja niiden välinen rajapinta, jotka ovat nähtävissä kuvassa 6.2. Seuraavaksi näitä kerroksia käsitellään erillään. Rajapintavyöhyke on todennäköisesti muodostunut valumateriaaliin lujitekerroksen alkuaineiden diffundoitua siihen, mutta sitä käsitellään erillisenä kerroksena tulosten jäsentelyn selkeyttämiseksi. Aluksi käsitellään lujitekerrosta, seuraavaksi pohjamateriaalia ja lopuksi näiden välistä rajapintaa.



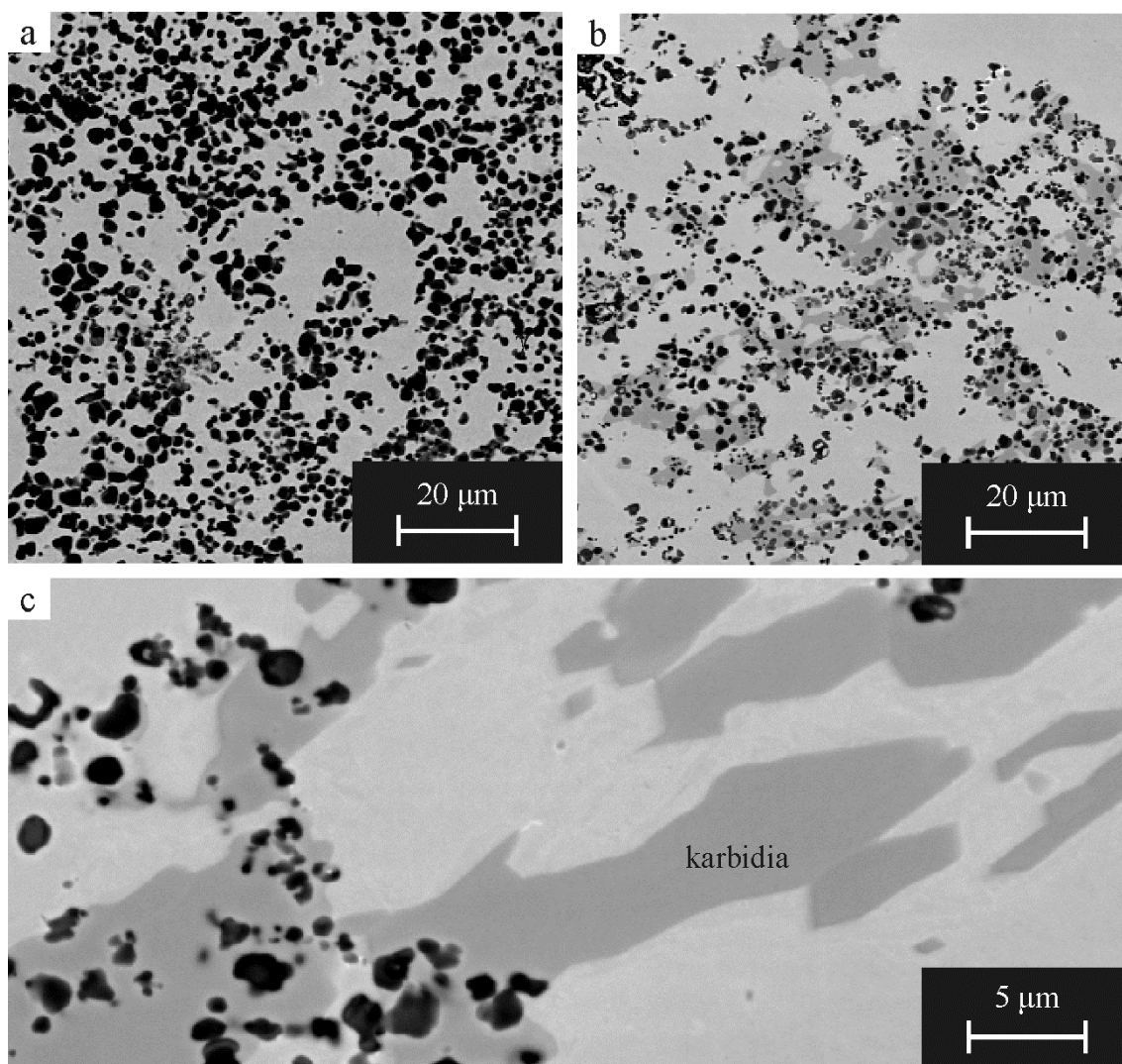
Kuva 6.2 Lujite- ja pohjamateriaalikerrosta valukoenäytteessä ST16R1.

6.1.1 Lujitekerroksen mikrorakenne valutilaisena

Projektin aiempien tutkimusten perusteella lujitekerroksen (Ti,Mo)C-lujitepartikkeleita ympäröivän matriisin tiedettiin koostuvan pääasiassa austeniitista

sekä karbidista. Lujitepartikkelit olivat pyöreähköjä, ja niiden halkaisija vaihteli tutkituissa näytteissä alle mikrometrinä noin kymmeneen mikrometriin.

Lujitekerroksen haitallisen karbidin määrä vaihteli näytteiden välillä, sekä näytteissä paikallisesti. Kuvassa 6.3 on esitetty samasta valukoenäytteestä eri kohtia, joista kohdassa a. haitallisia karbidia ei esiinny lainkaan ja kohdissa b. ja c. puolestaan erittäin runsaasti. Kaikissa tässä työssä tutkittujen reaktiovalukoenäytteiden lujitekerroksessa esiintyi ainakin pieniä määriä haitallista karbidia. Kuvassa 6.3.c haitalliset karbidierkaumat ovat rakenteeltaan massiivisia, mutta lujitekerroksessa havaittiin paikoitellen myös austeniitin kanssa lamellimaisen rakenteen muodostavia karbidierkaumia.



Kuva 6.3 BSE-kuvia valukoenäytteen ST7R4 lujitekerroksesta eri kohdista, joista kuvassa a) ei esiinny haitallista karbidia toisin kuin kohdissa b) ja c).

Taulukossa 6.2 on esitetty EDS-alkuaineanalyysijä lujitekerroksen matriisin karbidierkaumista ja austeniitista sekä ilman lujitevalmistetta valetun referenssivalukoenäytteen ST7R8 austeniitista valutilaisena. Runsas hiilipitoisuus osoitti, että kyse oli todella karbidiyhdisteestä. Karbidi sisälsi runsaasti kromia, molybdeenia ja rautaa. Molybdeeni

voi ainakin osittain olla kotoisin reaktiivisesta Ti-Mo-C-seoksesta, mutta kromin ja raudan on täytynyt siirtyä joko lujitevalmisteen sideaineesta tai valumateriaalista.

Taulukko 6.2 Lujitekerroksen matriisin faasien alkuaineanalyysit painoprosentteina. Mittaukset ovat usean reaktiovalukoenäytteen tulosten keskiarvoja. Hiilipitoisuuden mittaaminen EDS:llä on epätarkkaa, joten sen osalta tulokset ovat lähinnä kvalitatiivisia.

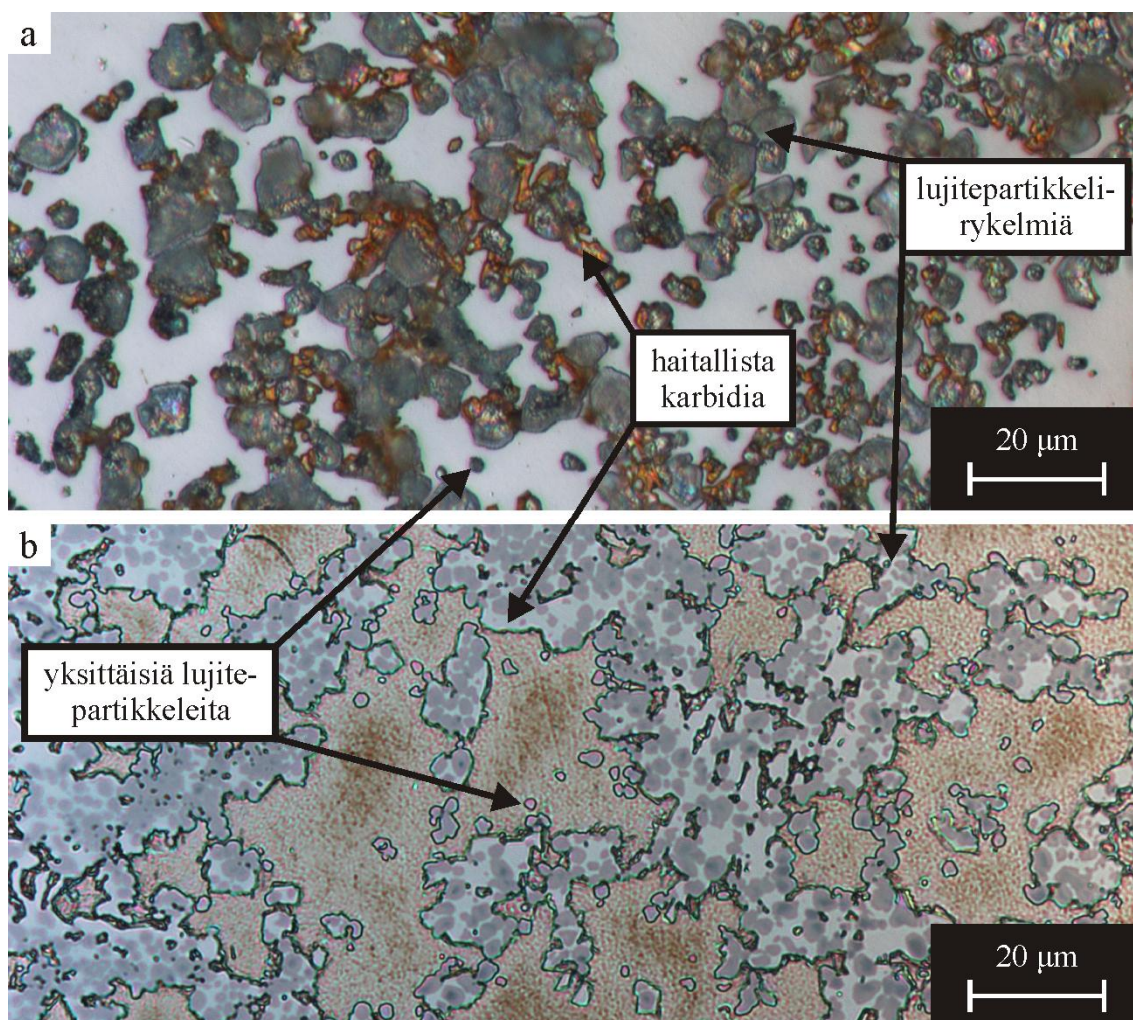
Alkuaine	Haitallinen karbidi	Austeniitti lujitekerros	Austeniitti referenssi
C	7,4 runsaas	1,8 matala	1,8 matala
Cr	58,6	16,3	19,5
Ni	0,8	6,5	7,0
Mo	6,7	3,8	3,2
N	0,4	0,3	0,6
Si	0,2	0,7	0,3
Mn	0,0	0,6	0,7
Ti	1,6	0,8	0,2
Fe	24,4	69,2	66,8
Yhteensä	100,0	100,0	100,0

Käsitys siitä, että lujitekerroksen matriisimetalli oli austeniittia, perustui erityisesti sen nikkelpitoisuuteen. Ferriitin nikkelpitoisuuden oli havaittu olevan yleensä joitakin painoprosentteja matalampi. Vertailemalla austeniitin koostumusta lujitekerroksessa ja referenssivalussa havaitaan, että lujitekerroksen austeniitti on köyhtynyt kromista joissain määrin. Lisäksi lujitekerroksessa ei valutilaisissa reaktiovalukoenäytteissä esiintynyt lainkaan ferriittiä siitä huolimatta, että sideaineen ja valumateriaalin koostumus oli useimmissa tapauksissa austeniittis-ferriittinen. Ferriitti voi hajaantua eutektoidisesti karbideiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi, kuten kirjallisuuskatsauksessa todettiin. Kuten edellä mainittiin, lujitekerroksessa havaitut karbidierkaumat olivat rakenteeltaan pääasiassa massiivisia, mutta myös lamellaarisia erkaumia esiintyi paikoitellen. Kuuma-lujissa ruostumattomissa teräksissä ferriitin tiedetään hajaantuvan eutektoidisesti karbidin ja sekundäärisen austeniitin muodostamaksi lamellimaiseksi rakenteeksi. (katso kuva 2.8 [27]). Lisäksi ferriittiä ei esiintynyt myöskään alueilla, joissa ei ollut haitallisia karbideja.

Massiivisten karbidierkaumien muodostumisesta ja täysin ferriittittömästä rakenteesta voidaan päätellä, että jähmettyminen ei ole tapahtunut lujitekerroksessa austeniittis-ferriittisille ruostumattomille teräksille tyypillisellä tavalla. Lujitepartikkelien muodostumisreaktio on luovuttanut ympäröivään sideaineeseen paljon lämpöä, ja reaktiivisen seoksen hiili, titaani ja molybdeeni vaikuttaneet kromi- ja nikkeli-ekvivalentteihin sekä karbidien muodostumiseen. Molybdeeni ja titaani ovat vahvahkoja ferriitin stabiloijia, mutta hiili on puolestaan erittäin voimakas austeniitin stabiloija. Lujitekerroksen erittäin korkea lämpötila ja todennäköisesti varsin hidas jäähtyminen ovat mahdollistaneet mas-

siivisten karbidierkaumien muodostumisen. Sekä (Ti,Mo)C-lujitepartikkelit että haitalliset karbidit ovat sitoneet ferriittiä stabiloivia seosaineita. Mikäli haitalliset karbidit ovat erkautuneet sideaineen ollessa vielä sulatilassa, on mahdollista, että sula on jähmettynyt suoraan tai hyvin vähäisen ferriitinmuodostuksen kautta austeniitiksi.

Kuvassa 6.4 on esitetty lujitekerrosta syövytettyinä. Kaliumhydroksidiliuoksella lujitekerroksen syövytystulos oli parhaassakin tapauksessa, jollaista kuva 6.4.a edustaa, melko epäselkeä, koska lujitepartikkelirykelmien päälle muodostui paksuja, laaja-alaisia tahraumia. Haitalliset karbidit esiintyivät joko oransseina tai vaaleansinisinä. Matriisimetallin syöpymättömyys vahvisti käsitystä siitä, että se oli austeniittia. Marblen reagentti, jolla syövytettyä lujitekerrosta on esitetty kuvassa 6.4.b, sen sijaan syövytti vain austeniitin ja haitallisten karbidien välisiä faasirajoja sekä austeniitin pintaa. Optisen kuvan perusteella näytti, että myös austeniitin ja lujitepartikkelien rajapinnat olisivat syöpyneet, mutta käsitys todettiin vääräksi elektronimikroskooppikuvien perusteella.



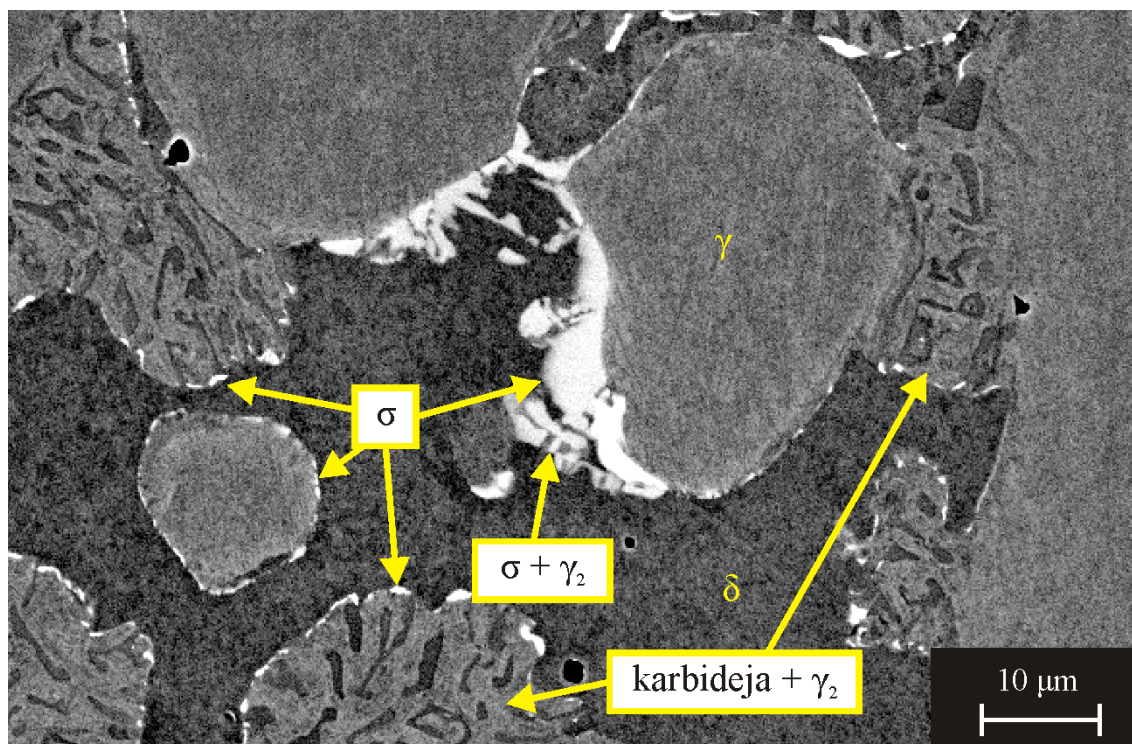
Kuva 6.4 Lujitekerrosta valutilaisena a) KOH-liuoksella syövytettyinä näytteessä ST16R1 ja b) Marblen reagentilla syövytettyinä näytteessä ST11R7.

6.1.2 Pohjamateriaalin mikrorakenne valutilaisena

Projektissa tehtyyn aiempaan tutkimukseen perustuen olettamuksena oli työn alkaessa, että haitallisista faaseista metallikarbideja, kuten $M_{23}C_6$ ja M_7C_3 , esiintyisi pääasiassa lujitekerroksessa, ja pohjamateriaalissa puolestaan esiintyisi pääasiassa metallienvälisiä σ - ja χ -faaseja. Tutkimuksen edetessä kuitenkin havaittiin, että lujitekerroksen läheisyydessä pohjamateriaalin hiilipitoisuus kohosi korkealle, mitä käsitellään myöhemmin tässä alaluvussa. Tämän vuoksi oli syytä olettaa, että myös pohjamateriaalissa esiintyisi haitallisia karbideja. Eri faasien tunnistamiseksi suoritettiin BSE-kuvauksia ja EDS-analyyskejä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla kiillotetuille hiepinnoille, sekä optisia tarkasteluja eri liuoksilla syövytetyille hieille.

BSE-kuvassa 6.5 on esitetty kaikille tutkituille reaktiovalukoenäytteille tyypillistä pohjamateriaalin mikrorakennetta valukoenäytteessä ST11R7 noin 0,65 mm etäisyydellä lujitekerroksen ja pohjamateriaalin rajapinnasta. BSE-kuvissa eri faasit erottuvat toisistaan keskimääräisen järjestysluvun (Z) aiheuttamien kirkkauserojen perusteella. Pohjamateriaalissa havaittiin neljä faasirakennetta, jotka muodostivat valtaosan sen mikrorakenteesta. Tumman- ja vaaleanharmaiden laaja-alaisina esiintyvien faasien tiedettiin projektin aiempien tulosten perusteella olevan ferriittiä ja austeniittia. Ferriitti muodostaa yleensä duplex-terästen matriisin, mutta tutkituissa reaktiovalukoenäytteissä näin ei aina ollut. Kirkkaiden erkaumien ja laajojen lamellaaristen alueiden puolestaan oletettiin tätä työtä edeltäneiden tarkastelujen perusteella olevan metallienvälisiä faaseja. Tämän työn havaintojen perusteella lamellaarisen faasin kuitenkin pääteltiin muodostuvan ferriitin eutektoidisen hajaantumisen seurauksena muodostuneesta austeniitista ja metallikarbideista, jollaisten pienimuotoista muodostumista duplex-teräksessä 2205 Kwang et al. [16] ovat kuvanneet. Runsaita määriä karbidin ja sekundäärisen austeniitin muodostamaa lamellimaista rakennetta esiintyy austeniittis-ferriittisissä kuumalujissa teräksissä [27]. Taulukossa 6.3 on esitetty alkuaineanalyysituloksia pohjamateriaalikerroksen faaseista.

Kuvassa 6.5 tummanharmaana esiintyvät laajat alueet tunnistettiin koostumuksen perusteella odotetusti ferriitiksi. Ferriitti oli köyhtynyt erityisesti sitä stabiloivista seosaineista kromista ja molybdeenistä, joiden pitoisuudet vaihtelivat voimakkaasti. Ferriitin koostumusvaihteluita käsitellään myöhemmin tässä alaluvussa. Vaaleammat laajat alueet tunnistettiin austeniitiksi. Austeniitti ilmeni ferriittiä selvästi kirkkaampana, koska se ei ollut köyhtynyt seosaineista. Vertaamalla taulukoita 6.2 ja 6.3 havaitaan, että lujitekerroksen austeniitti on köyhtynyt kromista suhteessa pohjamateriaalikerroksen austeniittiin. Reaktiovalukoenäytteiden pohjamateriaalin austeniitti vastasi koostumukseen melko hyvin lujitekerroksettoman referenssivalun austeniitin koostumusta.



Kuva 6.5 BSE-kuva kiillotetusta valutilaisesta näytteestä ST11R7.

Taulukko 6.3 EDS-analyysijä pohjamateriaalikerroksesta. Arvot ovat eri reaktiovalukoenäytteistä mitattujen alkuainepitoisuuksien painoprosenttien keskiarvoja. Hiili- ja typpipitoisuuden määrittäminen EDS-analyysillä on epätarkkaa, ja niiden osalta arvoja voidaan pitää kvalitatiivisina.

Alkuaine	Ferriitti δ	Austeniitti γ	Lamellaarinen $\gamma_2 + \text{karbidi}$	Yksittäinen kar- bidierkauma	Metallienväliset faasit σ tai χ
C	2,5	2,5	3,3	5,7	2,8
Cr	18,0	20,5	21,7	50,4	23,6
Ni	3,4	5,8	4,7	2,3	2,8
Mo	3,2	2,9	4,1	6,5	12,4
N	0,3	0,4	0,4	0,2	0,4
Si	1,1	0,8	0,7	0,1	1,3
Mn	0,8	1,1	0,8	0,7	0,8
Ti	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Fe	70,6	66,0	64,3	34,1	55,7
Yhteensä	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Metallienvälisten erkaumien molybdeenipitoisuus vaihteli EDS-analyysien perusteella välillä 6,8 – 15,9 p-%, mikä näkyi myös BSE-kuvissa kirkkauseroina. Runsaasti molybdeeniä sisältäneiden kohtien pääteltiin olevan χ -faasia. Tässä työssä ei kuitenkaan katsottu tarpeelliseksi tarkastella σ - ja χ -faasia erikseen, joten jatkossa puhuttaessa σ -faasista tarkoitetaan yleisesti molempia mahdollisia metallienvälisiä yhdisteitä. σ -faasiksi oletettujen erkaumien analyysitulokset vastasivat varsin hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja [17, katso 15 ja 23, 29].

Metallienvälisiä erkaumia esiintyi austeniitin ja ferriitin välisiltä faasirajoilta ferriitiin päin kasvaneina massiivisina erkaumina ja sekundäärisen austeniitin kanssa kasvaneena lamellimaisena rakenteena. Pohl et al. [8] olivat havainneet vastaavanlaisia σ -faasin muodostumismekanismeja isotermisten altistuskokeiden yhteydessä. Lisäksi metallienvälisiä yhdisteitä esiintyi pienikokoisina erkaumina ferriitin ja lamellaarisen karbidi-austeniittirakenteen rajapinnoilla. Kwang et al. [16] havaitsivat duplex-teräksen 2205 isotermisissä altistuskokeissa sekä itsenäisesti muodostuneita että lamellaarisen karbidirakenteen yhteydessä esiintyneitä metallienvälisiä erkaumia.

Haitallisen karbidin samoin kuin sekundäärisen austeniitin alkuaineanalysointi toisistaan erillisinä oli hankalaa, koska karbidit esiintyivät hyvin pienikokoisina ja jakautuivat tasaisesti eutektoidiseen rakenteeseen. Taulukossa 6.3 on kuitenkin esitetty analyysi yksittäisestä normaalista suuremmasta karbidiksi oletetusta erkaumasta, jonka hiilipitoisuus osoittautui korkeaksi. Eutektoidisesta rakenteesta otettujen analyysien perusteella havaittiin, että sen hiilipitoisuus on korkeampi kuin austeniitti-, ferriitti- tai σ -faasien. Hiili- ja typpipitoisuuksien analysointi EDS-menetelmällä on epätarkkaa, ja niiden osalta tuloksia voi pitää kvalitatiivisina. Hiilen todellinen liukoisuus ferriittiin on luokkaa 0,2 p-%, joten ferriitin, austeniitin ja metallienvälisen faasin analyysitulosten, n. 2,5 p-% hiiltä, voidaan olettaa merkitsevän hiilen maksimiliukoisuutta metallifaaseihin. Karbidin ja lamellaarisen rakenteen EDS-käyrissä sen sijaan havaittiin selkeät piikit hiilen kohdalla, toisin kuin vähähiilisten faasien tapauksessa, minkä perusteella niiden pääteltiin sisältävän hiiltä runsaammin.

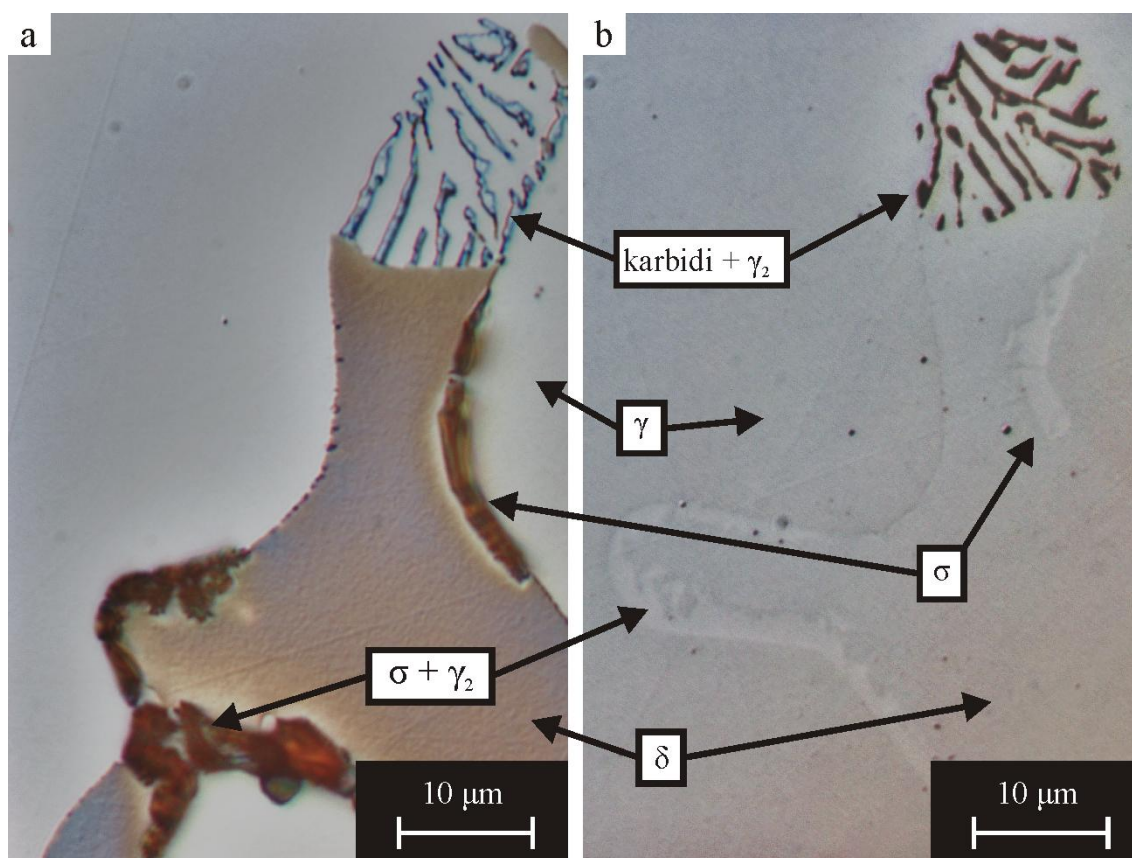
Sekundäärisen austeniitin koostumusta ei voitu määrittää, koska lamellaarisen rakenteen kerrokset olivat hyvin kapeita, mutta karbidi- ja σ -faasierkaumien koostumuksesta voitiin päätellä, että sen täytyi olla köyhtynyt kromista ja molybdeenistä mutta rikastunut nikkelin suhteen.

Kuvassa 6.6.a on esitetty näytteen ST11R7 pohjamateriaalin mikrorakennetta valutiilassa kaliumhydroksidiliuoksella KOH (aq) elektrolyyttisesti syövytettyinä kuvassa 6.5 esitetyn alueen välittömässä läheisyydessä. Punaruskeaksi muuttuneet alueiden havaittiin vastaavan kuvan 6.5 σ - ja χ -faasia, ja sinertävät lamellimaiset faasit ovat haitallisia karbideja. Metallienväliset erkaumat olivat joko tahraantuneet tai syöpyneet syviksi kuopiksi, minkä vuoksi niitä ei saatu optisissa mikroskooppikuvin fokukseseen, ja niiden väri vaihteli ruosteisesta hyvin tummaan ruskeaan. Haitalliset karbidierkaumat olivat yleensä reunoilta sinisiä ja keskemmältä oransseja. Tämän vuoksi kapeat karbidierkaumat ilmenivät sinisinä ja leveämmät puolestaan oransseina.

Ferriitti on tämän näytteen tapauksessa syövytyksessä värjäytynyt pääosin ruskeaksi mutta paikoin siniseksi, ja austeniitti on säilynyt syöpymättömänä. Karbidierkaumia ympäröivä faasi on säilynyt syöpymättömänä samoin kuin primäärinen austeniitti, mikä vahvistaa käsitystä siitä, että karbidierkaumia ympäröivä faasi on sekundääristä austeniittia. Myös rakenteeltaan lamellimaisten metallienvälisen erkaumien läheisyydessä esiintyi paikallisesti syöpymättömiä alueita, mikä vahvisti käsitystä, että niiden muodostuessa muodostuu myös austeniittia. Tutkituissa näytteissä ferriitti värjäytyi ruskeaksi, siniseksi, keltaiseksi tai oranssiksi näytteestä ja syövytysparametreista riippuen.

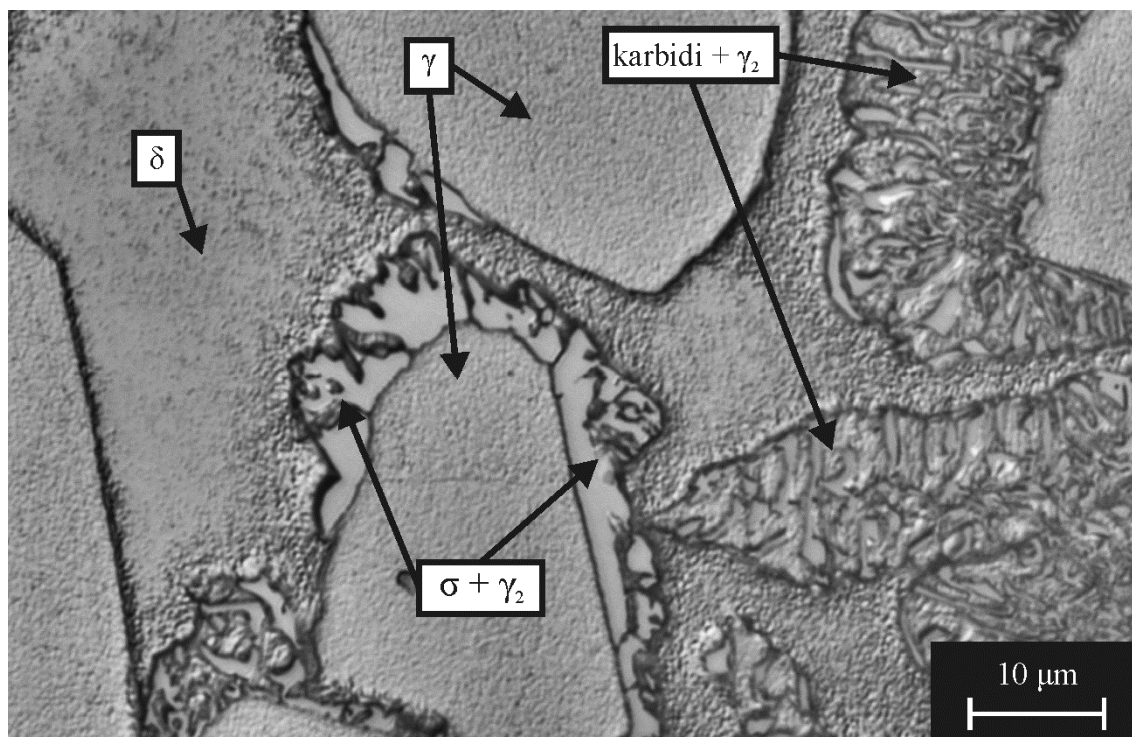
Faasit eivät siis ole täysin värjäytyneet Vander Voortin [85] kuvauksen mukaan, mikä voi johtua epätasaisesta virrantiheyden jakautumisesta syövytyksen aikana, koeparametrien eroista sekä tässä työssä tutkittujen näytteiden erikoislaatuisuudesta.

Kuvassa 6.6.b on esitetty saman näytteen sama kohta kuin kuvassa 6.6.a uudelleenkiillotuksen ja elektrolyyttisen ammoniakkiliuossyövytyksen jälkeen. Vahva ammoniakkiliuos NH_4OH (aq) syövyttää vain karbideja, ja jättää metallienväliset yhdisteet sekä austeniitin ja ferriitin koskemattomiksi. Kuvasta havaitaan, että KOH-syövytyksen perusteella karbideiksi epäillyt lamellit ovat värjäytyneet ruskeaksi, ja metallienvälisiksi yhdisteiksi oletetut faasit ovat jääneet koskemattomiksi. Tämän perusteella voidaan todeta, että KOH-syövytyksen tulkinta osoittautui oikeaksi karbidien suhteen.



Kuva 6.6 Valutilaisen näytteen ST11R7 pohjamateriaalikerrosta kuvan Kuva 6.5 läheisyydestä a) KOH- ja b) NH_4OH -liuoksilla syövytettynä.

Näytteiden syövytykseen kokeiltiin myös Marblen reagenttia, joka syövytti kaikki pohjamateriaalin faasien rajapinnat. Sekä ferriitin että austeniitin väri vaihteli valkeasta vaaleanruskeaan, mutta ferriitin sävy oli hieman sinertävä, kun taas austeniitin oli keltävä. Kuvasta 6.7 havaitaan, että Marblen reagentti on syövyttänyt kaikki raerajat mukaan lukien primäärin ja sekundäärin austeniitin välisen rajapinnan.



Kuva 6.7 Valukoenäytteen ST11R7 pohjamateriaalia Marblen reagentilla syövytettynä.

Vertailemalla kuvissa 6.5 - 6.7 havaittuja faaseja pystyttiin toteamaan, että metallienväliset yhdisteet ja haitalliset karbidit ovat varsin todennäköisesti erotettavissa toisistaan KOH:lla syövytetyissä näytteissä. Ferriitin ja lamellaarisen austeniitti-karbidirakenteen välisillä rajoilla esiintyviä noin 1 μm kokoisia metallienvälisiä erkaumia oli kuitenkin mahdotonta tunnistaa optisilla menetelmillä. Näinkin pienet metallienväliset erkaumat olivat kuitenkin havaittavissa BSE-kuvissa. Tämän kokoluokan karbidipartikkelien havaitsemisen BSE-kuvista todettiin kuitenkin olevan hankalaa, koska kontrastiero karbidien ja austeniitti- sekä erityisesti ferriitti-faasien välillä oli hyvin pieni. Kaikkein pienimpiä faaseja, kuten lamellimaisia karbideja ei voitu myöskään analysoida luotettavasti EDS-menetellä.

Kuten luvussa 2 todettiin, nykyaikaisten korroosionkestävien duplex-terästen hiilipitoisuudet ovat hyvin matalia, useimmissa laaduissa alle 0,03 %. Tässä työssä käytetyistä reaktiovaluvalukoenäytteistä ST5R5 valmistettiin käyttäen pohjamateriaalina vanhojen valusulien kiertoromua, johon oli kertynyt epäpuhtauksia. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut merkittävästi valun hiilipitoisuuteen, koska taulukon 5.3 mukaan myös valukoenäytteissä ST11R7 ja ST16R3 oli korkea hiilipitoisuus huolimatta puhtaasta valumateriaalista.

Lisäksi pohjamateriaalin hiilipitoisuus lisääntyi lähestyttäessä reaktiolujitekerrosta. Taulukossa 6.4 on esitetty kahden valukoenäytteen emissiospektrometriset alkuaineanalyysit valukanavasta ja lujitekerroksen läheisyydestä sekä vastaavien alkuaineiden pitoisuudet standardin ASTM A890 A4 mukaan. Valukoenäytteen ST7R4 sula-analyysi tehtiin 20 mm etäisyydeltä lujitekerroksesta ja valukoenäytteen ST16R1 noin 16 mm etäisyydeltä. Lujitekerrosten paksuudet olivat varsin vaihtelevia, joten analyysien tarkkaa

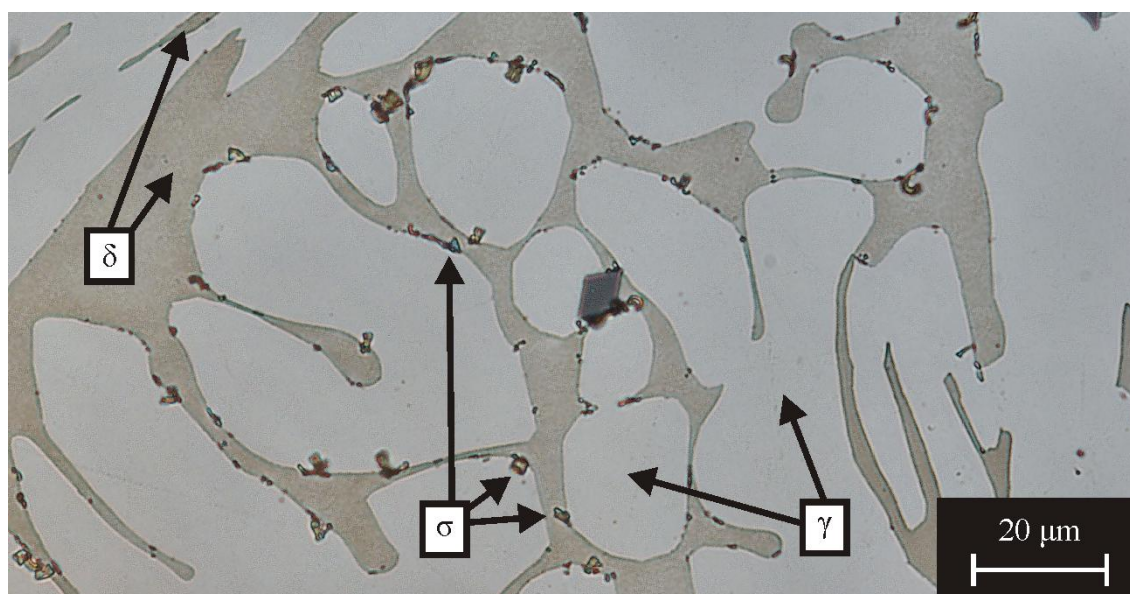
etäisyyttä lujitekerroksen rajapinnasta oli vaikeaa määrittää. Näytteen ST7R4 tapauksessa se oli noin 15 mm ja näytteen ST16R1 tapauksessa noin 5 mm. Taulukossa on jätetty esittämättä niiden alkuaineiden, kuten kupari ja vanadiini, pitoisuudet, joissa ei havaittu systemaattisia eroja valukanavan ja lujitekerroksen läheisen pohjamateriaalin välillä. Lihavoituna on esitetty lujitekerroksen läheisen teräksen seosainepitoisuudet, joissa ilmenee selkeitä eroja valukanavien arvoihin verrattuna.

Taulukko 6.4 Standardilaadulle ASTM A 890 A4 määrättyjä seosainepitoisuuksia sekä sula-analyysit valukoe-erien ST7R ja ST16R valukanavista ja valukoenäytteiden ST7R4 ja ST16R1 pohjamateriaalista lujitekerroksen läheisyydestä (lihavoituna).

Näyte	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Fe
ASTM A 890 A4	0,03	1,00	1,50	0,04	0,020	21,0-23,5	2,5-3,5	4,5-6,5	-	-
ST7R	0,02	0,14	0,43	0,002	0,003	21,44	3,03	5,90	0,01	68,59
ST7R4	0,13	0,19	0,40	0,025	0,004	19,85	2,81	6,33	0,17	69,63
ST16R	0,09	0,75	0,64	0,007	0,005	20,65	2,93	5,29	0,03	69,62
ST16R1	0,33	0,80	0,66	0,032	0,006	19,67	2,89	6,13	0,14	68,88

Kuten taulukosta 6.4 havaitaan, pohjamateriaalin hiilipitoisuus kasvoi moninkertaiseksi siirryttäessä lujitekerroksen lähelle, samoin kuin titaanipitoisuus. Nikkelipitoisuus kasvoi myös, mutta pysyi materiaalistandardin määäämissä rajoissa. Sen sijaan kromipitoisuus putosi alle sallitun minimin.

Kuvassa 6.8 on esitetty valukoesarjassa ST7 valmistetun referenssivalukoenäytteen ST7R8 mikrorakennetta valutilaisena. Valumateriaalina käytettiin puhdasta duplex-terästä, eikä valuun lisätty lujiteinserttiä. Näytteessä havaittiin pieniä määriä metallienvälisiä yhdisteitä mutta ei tunnistettavan kokoisia karbidierkaumia.



Kuva 6.8 Referenssivalukoenäytteen ST7R8 mikrorakennetta KOH:lla syövytetynä. Pienikokoiset erkaumat ovat σ -faasia ja suurikokoiset sulkeumia.

Reaktiovalukoenäytteissä havaittiin merkittäviä määriä haitallista karbidia, ja sen pinta-alaosuus oli yleisesti erittäin suuri lujitekerroksen ja valumateriaalin rajapinnan läheisyydessä. Kuvasarjasta 6.9.a-c havaitaan, että karbidipitoisuus vähenee siirryttäessä pois päin lujitekerroksesta. Kuvan 6.9.a esittämä alue sijaitsee lujitekerroksen ja valumateriaalin rajapinnan välittömässä läheisyydessä. Ferriitti oli hajaantunut eutektoidisella reaktiolla lähes täysin haitalliseksi karbidiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi. Sen sijaan metallienvälisiä faaseja ei ilmennyt tällä vyöhykkeellä.

Noin 0,7 mm etäisyydellä lujitekerroksen rajapinnasta vain osa, karkeasti arvioituna vajaa puolet, ferriittistä oli hajaantunut karbidiksi ja austeniitiksi, kuten voidaan havaita kuvasta 6.9.b. Lisäksi pieni osa ferriittistä oli hajaantunut metallienvälisiksi faaseiksi.

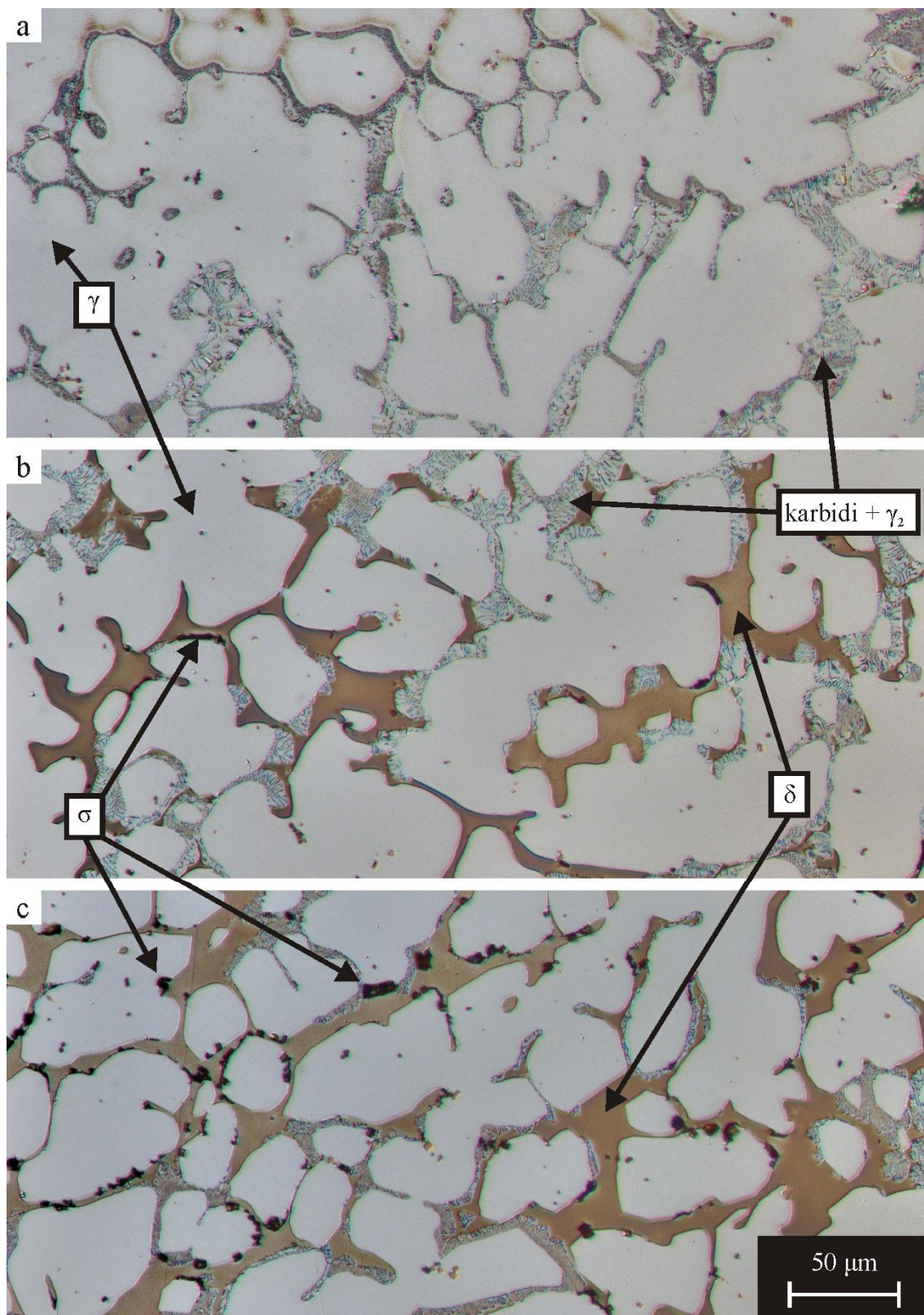
Kuvassa 6.9.c on esitetty valumateriaalia huomattavasti kauempana lujitekerroksesta. Vain suhteellisen pieni osa ferriittistä oli hajaantunut eutektoidisesti karbidiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi. Metallienvälisiä erkaumia esiintyi tällä etäisyydellä huomattavasti enemmän kuin lähempänä lujitekerrosta.

Kuvassa 6.9 esitetty duplex-teräksen mikrorakenteen muutos ilmeni kaikissa tutkituissa reaktiovalukoenäytteissä eri asteisena. Periaatteessa lujitevalmisteen hiilen pitäisi kulua lujitepartikkelien ja haitallisten karbidien muodostumiseen lujitekerroksessa. Hiiltä pääsee kuitenkin joko liukenemaan valusulaan tai diffundoitumaan jähmettyneeseen pohjamateriaaliin. Titaania ei selvästikään ole siirtynyt pohjamateriaaliin ainakaan samoissa määrin kuin hiiltä, koska sen olisi pitänyt tällöin duplex-teräksen seosaineita voimakkaampana karbidinmuodostajana stabiloida seosta.

Reaktiovalukoenäytteiden mikrorakenne kauempana lujitekerroksesta vastasi läheisesti kuvassa 2.8 [27] esitetyn kuumalujan teräksen ASTM A 297 HD rakennetta. Myös 0,36 p-% hiiltä sisältäneessä teräksessä ferriitti oli osittain hajaantunut karbideiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi. Näin ollen reaktiovalukoenäytteet saattavat vastata ominaisuuksiltaan ennemmin kuumalujia kuin korroosionkestäviä duplex-laatuja.

Edellä todettiin, että ferriitin koostumus vaihteli valutilaisissa reaktiovalukoenäytteissä huomattavasti. Ferriitti oli köyhtynyt voimakkaimmin lähellä haitallisia faaseja, ja erityisesti kohdissa, joissa haitalliset faasit ympäröivät pieniä ferriittijäämiä. Taulukossa 6.5 on esitetty kolme EDS-alkuaineanalyysiä ferriittialueista. Näytteestä ST11R7 otettu analyysi on keskeltä laajahkoa ferriittialuetta, eikä ferriitti kyseisessä kohdassa ollut juurikaan köyhtynyt seosaineista. Toinen analyysi otettiin näytteestä ST16R1 kuvassa 6.10.a esiintyvän kapeahkon, nuolella osoitetun ferriittialueen keskeltä, jossa koostumus oli selkeästi köyhtynyt kromista.

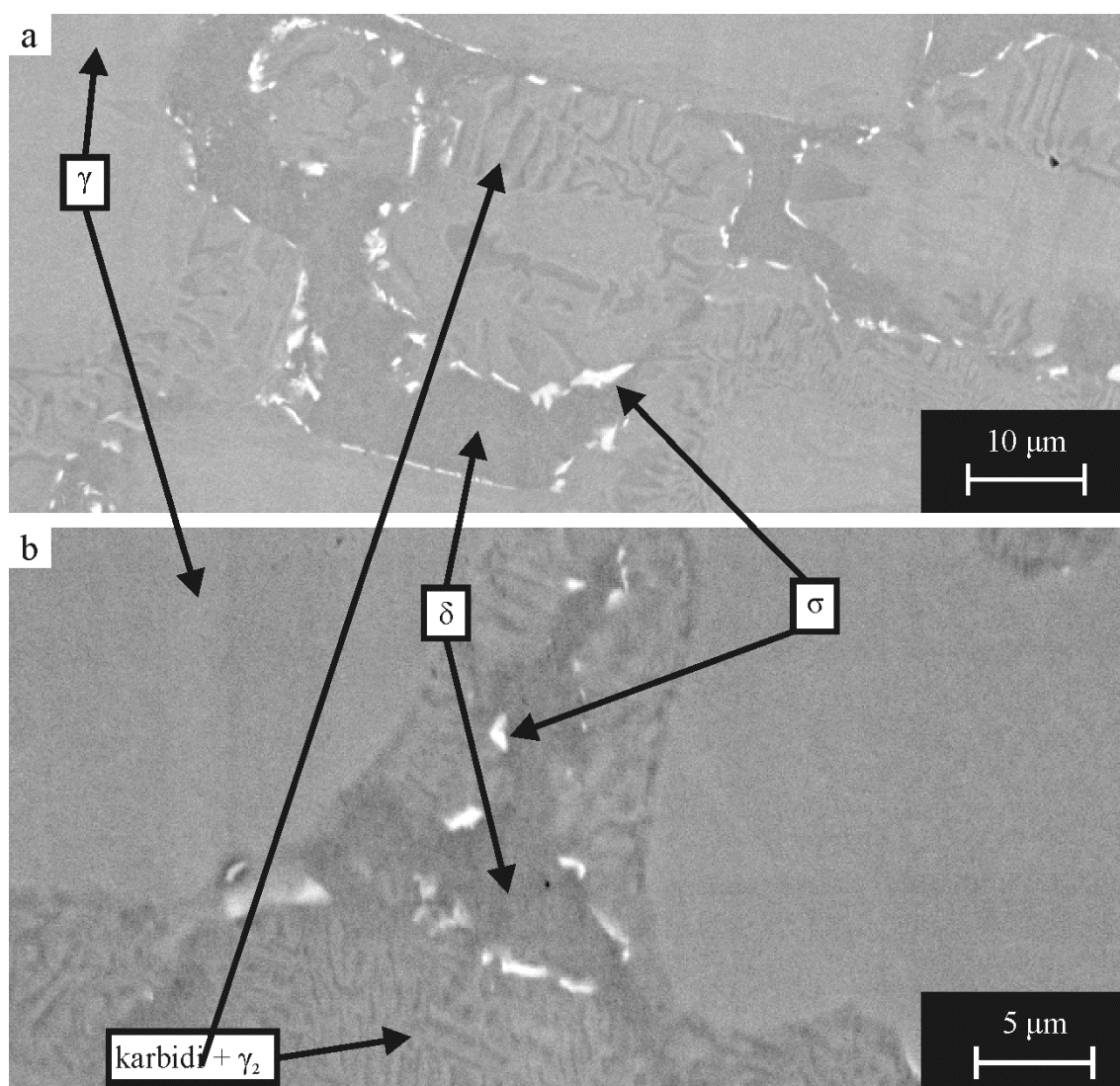
Kolmas, Kuvan 6.10.b. keskellä olevasta hyvin pienestä, nuolella osoitetusta ferriittisaarekkeesta, jota metallienväliset yhdisteet ja eutektoidinen rakenne ympäröivät, otettu analyysi osoittaa, että ferriitti on köyhtynyt voimakkaasti kromista, nikkelistä ja molybdeenistä.



Kuva 6.9 Valumateriaalin mikrorakennetta eri etäisyyksillä lujitekerroksesta valukoe-näytteessä ST7R1 a) noin 0,25 mm, b) noin 0,7 mm ja c) noin 10 mm etäisyydellä raja-pinnasta. Ferritin hajaantuminen karbideiksi ja austeniitiksi vähenee siirryttäessä pois päin lujitekerroksen rajapinnasta, ja samalla metallienvälisten erkaumien määrä lisääntyy.

Taulukko 6.5 EDS-analyysijä valutilaisten reaktiovalukoenäytteiden ferriitistä. Analyysit on tehty kuvissa 6.5 ja 6.10.a-b δ :lla merkityistä kohdista.

Alkuaine	ST11R7 6.5	ST16R3 6.10.a	ST16R3 6.10.b
C	2,2	3,1	2,3
Cr	23,5	17,2	13,3
Ni	3,8	4,5	2,0
Mo	3,7	4,1	1,7
N	0,4	0,2	0,3
Si	0,7	1,0	1,6
Mn	0,8	1,0	0,7
Ti	0,1	0,2	0,1
Fe	64,7	68,8	78,1
Yhteensä	100,0	100,0	100,0



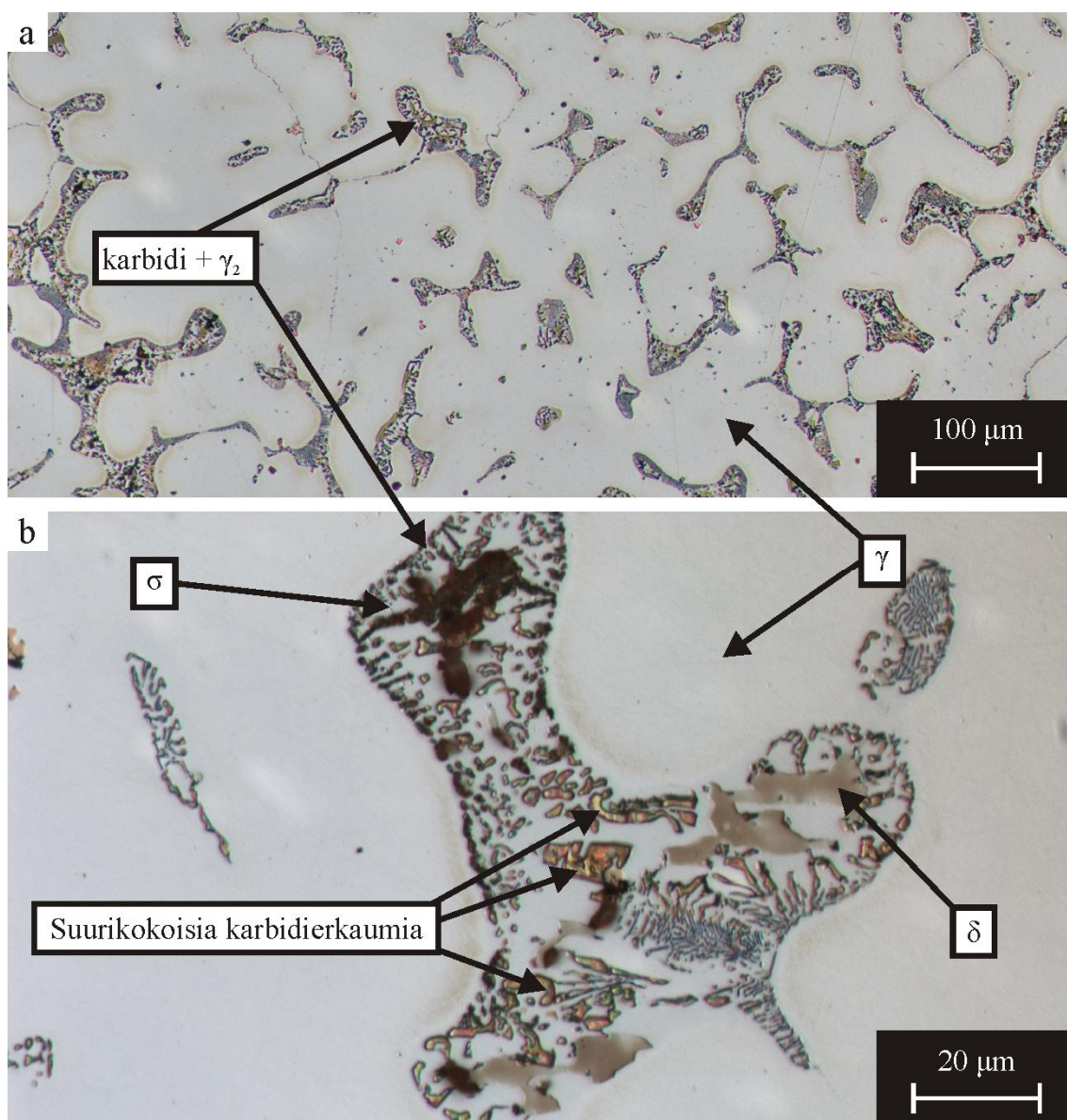
Kuva 6.10 BSE-kuvia näytteen ST16R3 valutilaisesta pohjamateriaalista a) noin 1 mm ja b) noin 9 mm etäisyydellä lujitekerroksen reunasta. Huomaa toisistaan poikkeavat suurennokset.

Ferriitin hajaantumisen aste ei riippunut ainoastaan etäisyydestä lujitekerroksen reunaan. Valun aikana joidenkin reaktiovalukoenäytteiden lujitevalmiste hajosi eksotermisen reaktion voimasta palasiksi, jotka siirtyivät paikoiltaan tai huuhtoutuivat osittain valusulan sekaan. Toisaalta taas erittäin hyvä valunaikainen käyttäytyminen johti hyvin matalaan karbidipitoisuuteen pohjamateriaalissa, jolloin jopa rajapintavyöhykkeellä ja sen välittömässä läheisyydessä esiintyi runsaasti ferriittiä. Näin ollen näytteiden välillä oli merkittäviä eroja karbidipitoisuudessa tietyllä etäisyydellä lujitekerroksesta. Tässä työssä tutkituista valukoenäytteistä ST16R1 ja ST16R3 kärsivät merkittävästi lujitekerroksen hajaantumisesta, kuten aiemmin todettiin kuvan 6.1 yhteydessä. Kuvassa 6.11.a on esitetty valukoenäytteen ST16R3 pohjamateriaalin mikrorakennetta, jossa ferriitti on lähes täysin hajaantunut austeniitiksi ja karbideiksi huolimatta 10 mm etäisyydestä lujitekerrokseen. Austeniitin tilavuusosuus vastasi näytteissä ST16R1 ja ST16R3 suurin piirtein muiden näytteiden ferriitin ja austeniitin yhteistä pitoisuutta, ja austeniitti muodosti näissä näytteissä yhtenäisen matriisin.

Valukoenäytteissä ST16R1 ja ST16R3 havaittiin pohjamateriaalissa myös erittäin suurikokoisia karbidierkaumia, jollaisia havaitaan kuvassa 6.11.b. Muissa reaktiovalukokeissa karbidierkaumat olivat kooltaan leveyssuunnassa pääasiassa noin 1 μm luokkaa, ja leveämpiä erkaumia esiintyi hyvin vähän. Suurten karbidierkaumien pääteltiin aiheutuneen, samoin kuin ferriitin korkean hajaantumistasen, hiilen runsaasta siirtymisestä valusulaan.

Valukoenäytteessä ST5R5 esiintyi puolestaan alueita, joissa vain pieni osa ferriitistä oli hajaantunut. Ilmiön havaittiin esiintyvän kohdissa, joissa lujitekerros oli paksummillaan. Pääteltiin, että näissä kohdissa lujitevalmistetta ei ollut huuhtoutunut pohjamateriaaliin lainkaan. Näytteen ST5R5 mikrorakennetta käsitellään lisää rajapintavyöhykkeen tarkastelun yhteydessä alaluvussa 6.1.3.

Pohjamateriaalissa esiintyi metallienvälisiä yhdisteitä pääasiassa vain alueilla, joissa ferriitti ei ollut täysin hajaantunut. Rajapinta-alueen läheisyydessä, kuten kuvassa 6.9.a σ -faasia ei juurikaan havaittu. Lisäksi σ -faasi esiintyi yleensä vain ferriitin ja austeniitin tai ferriitin ja eutektoidisen austeniitti-karbidirakenteen välisillä rajapinnoilla, eikä siis austeniitti-karbidirakenteen tai ferriitin sisällä. Ferriitin ja lamellaarisen austeniitti-karbidirakenteen rajapinnassa esiintyi lähes aina pienikokoisia σ -erkaumia, jotka havaittiin selkeästi vain elektronimikroskoopilla, kuten kuvissa 6.5 ja 6.10. Tämän perusteella pääteltiin, että ferriitin hajaantumisessa karbideiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi σ -faasin muodostuminen toimii vyöhykemäisesti etenevänä välivaiheena. Toisaalta σ -faasia on muodostunut myös itsenäisesti tai eutektoidisesti sekundäärisen austeniitin kanssa. σ -faasin stabiilius on mahdollisesti riippunut paikallisesta hiilipitoisuudesta.



Kuva 6.11 Valukoenäytteen ST16R3 pohjamateriaalia valutilaisena noin 10 mm etäisyydellä lujitekerroksen reunasta. a) yleiskuva ja b) yksityiskohta alueesta, jossa esiintyy poikkeuksellisen suuria haitallisia karbideja.

6.1.3 Rajapinnan mikrorakenne valutilaisena

Kuten edellä kuvattiin, ferriitin hajaantumisasaste kasvoi reaktiovalukoenäytteissä siirryttäessä pohjamateriaalista lujitekerrosta kohti. Kuvissa 6.12.a-b on esitetty rajapintaa valukoenäytteissä ST5R5 ja ST16R3, jotka edustavat parasta ja huonointa valukäyttämistä tutkittujen näytteiden joukossa. Rajapinnoissa esiintyi suuria, kulmikkaita titaaninitridierkaumia sisältänyt noin 50 μm leveä vyöhyke lujitekerroksen läheisyydessä. Nitridivyöhykkeen etäisyys lujitekerroksesta vaihteli paikallisesti. Paikoitellen nitridivyöhyke limittyi lujitekerroksen reunan kanssa tai oli sen välittömässä läheisyydessä, kun taas toisissa paikoin se sijaitsi muutaman kymmenen mikrometrin päässä tiheän lujitekerroksen reunasta. Paikoitellen esiintyi myös alueita, joissa ei esiintynyt selkeää nitridivyöhykettä, vaan nitridierkaumat olivat sijoittuneet leveämmälle alueelle epäta-

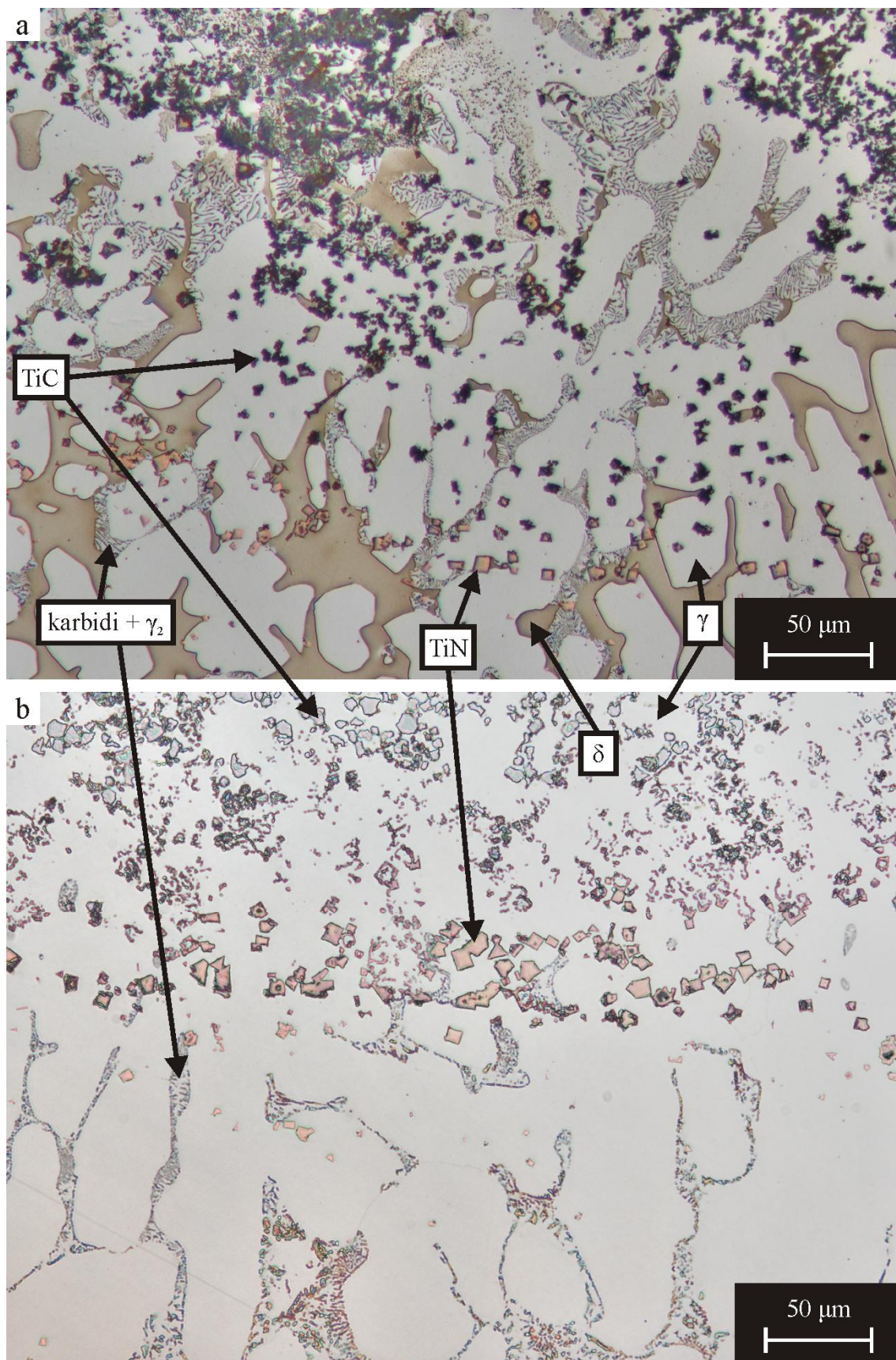
saaisesti. Nitridierkaumien ja austeniittimatriisin lisäksi nitridivyöhykkeellä esiintyi paikoitellen lamellimaisia karbideja. TiN-erkaumia esiintyi myös lujite- ja pohjamateriaalikerroksissa yksittäisinä tai pieninä rykelminä.

Titaanin tiedetään olevan voimakkaampi nitridin- kuin karbidinmuodostaja [6]. Nitridivyöhykkeen pääteltiin muodostuneen rajapintaan, kun pohjamateriaalista huuhtoutunut tai diffundoitunut titaani kohtasi valumateriaalin tyypiatomeita. Tämän vuoksi suurin osa titaaniatomeista ei ollut päässyt etenemään syvemmälle pohjamateriaaliin, jossa esiintyi nitridejä vain paikoitellen. Se, että titaaniatomit sitoutuivat tyypeen rajapinnassa ja pohjamateriaalissa, ehkäisi titaanin stabiloivaa vaikutusta hiileen. Haitallisten karbidien määrää olisi siis mahdollisesti voitu ehkäistä käyttämällä vähätyppisiä pohja- ja sidemateriaaleja sekä stabiloimalla pohjamateriaalia runsaasti. Doğanin et al. [75] tutkimuksissa titaanistabiloinnilla saatiin estettyä karbidien $M_{23}C_6$ ja M_7C_3 muodostuminen martensiittisessä valetussa kromiteräksestä AISI 440C, mikä lisäsi materiaalin sitkeyttä ja abraasiokestävyyttä.

Kuvassa 6.12.a on esitetty valukoenäytteen ST5R5 rajapintavyöhykettä poikkeuksellisen vähäkarbidisella alueella, jollaisia kuvattiin edellä. Kaikista muista valukoenäytteistä ja saman näytteen lujitekerrokseltaan ohuemmista kohdista poiketen, rajapinnassa ja pohjamateriaalissa sen lähellä esiintyi runsaasti ferriittiä. Haitallisen karbidin määrä kasvoi kuitenkin hyvin suureksi siirryttäessä nitridivyöhykkeeltä kohti tiivistä lujitekerrosta, eikä lujitekerroksen puolella havaittu lainkaan ferriittiä.

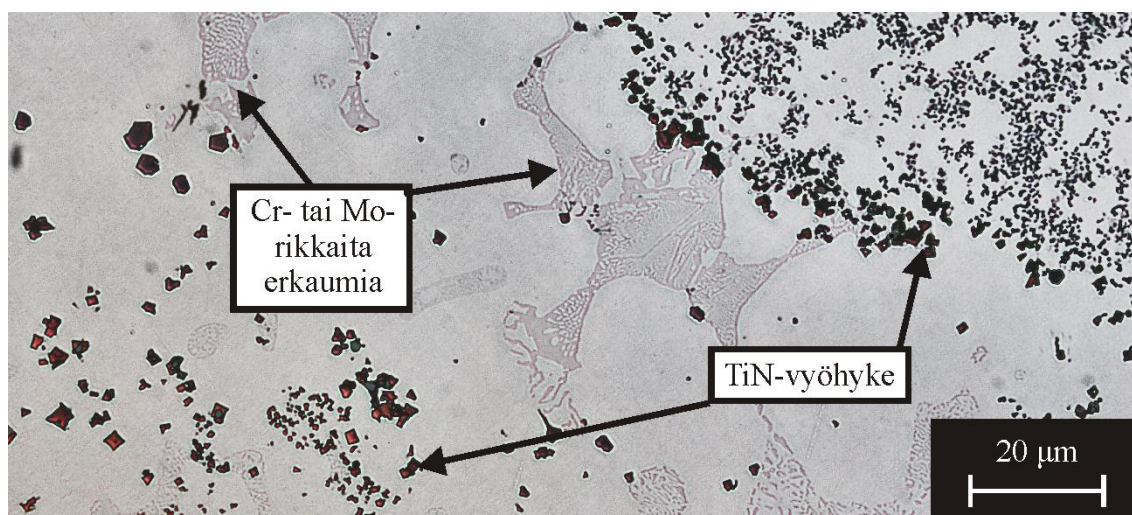
Muissa valukoenäytteissä ja näytteen ST5R5 lujitekerrokseltaan ohuemmissa kohdissa ferriitti oli hajaantunut täysin tai lähes täysin jo rajapintavyöhykkeen lähellä olevassa pohjamateriaalissa, eikä rajapintavyöhykkeessä esiintynyt ferriittiä laisinkaan. Kuvassa 6.12.b esitetty valukoenäytteen ST16R3 rajapintavyöhyke edustaa hyvin näytteiden yleistä rajapinnan laatua.

Valukokeessa ST11R7, jossa käytettiin suprausteniittista lujitevalmisteen sideainetta, rajapintavyöhykkeen läheisyydessä esiintyi kerros, jossa austeniittirakeiden välisillä raerajoilla oli ketjumaisia erkaumia, joiden oletettiin olevan samoja haitallisia karbideja kuin lamellimaisen rakenteen.



Kuva 6.12 Lujitekerroksen ja pohjamateriaalin rajapintaa valutilaisena KOH-liuoksella syövytettyinä valukoenäytteessä a) ST5R5 ja b) ST16R3.

Paikoitellen rajapinnassa esiintyi TiN-vyöhykkeen lisäksi suurikokoisia erkaumia, jotka muistuttivat pohjakerroksen eutektoidisen hajaantumisen seurauksena muodostuneiden rakenteiden ja lujitekerroksen massiivisten karbidierkaumien välimuotoa, kuten havaitaan kuvasta 6.13. Erkaumien havaittiin olevan pääasiassa lujite- ja pohjamateriaalikerroksesta tuttuja haitallisia karbideja, mutta niiden joukossa esiintyi myös erittäin runsasmolybdeenisiä erkaumia. Rajapinnan faasien koostumuksia on esitetty taulukossa 6.6. Molybdeenirikkaan faasin hiilipitoisuuden perusteella ei pystytty varmasti päättämään, oliko se metallienvälistä yhdistettä vai karbidia. Mo-rikkaan faasin koostumus poikkesi kuitenkin selvästi σ - ja χ -faasein koostumuksista. Rajapintakarbidiin kaltaisia erkaumia esiintyi myös kohdissa, joissa sula valumateriaali oli tunkeutunut syvemmälle lujitevalmisteseen sekä paikoitellen myös lujitekerroksen normaalissa rakenteessa, jossa massiiviset erkaumat olivat kuitenkin haitallisten karbidien vallitseva esiintymismuoto.



Kuva 6.13 Kromi- ja molybdeenirikkaita erkaumia rajapintavyöhykkeellä.

Rajapintakarbidierkaumien esiintymisalueilla havaittiin kaksi titaaninitridivyöhykettä, toinen pohjamateriaalin ja raerajakarbidien välissä ja toinen puolestaan rajapintakarbidiin ja lujitekerroksen välillä.

Taulukko 6.6 EDS-analyysejä rajapintavyöhykkeen faaseista.

Alkuaine	Austeniitti γ	Rajapintakarbidi	Mo-rikas faasi
C	1,6 vähäinen	5,0 runsas	3,6
Cr	18,2	54,4	12,0
Ni	5,8	1,4	2,7
Mo	3,2	7,4	48,4
N	0,2	0,1	0,3
Si	0,7	0,2	2,8
Mn	0,7	0,9	0,4
Ti	0,2	0,3	0,9
Fe	69,3	30,2	29,0
Yhteensä	100,0	100,0	100,0

Taulukoita 6.2, 6.3 ja 6.6 vertailemalla havaitaan, että rajapintavyöhykkeen austeniitin kromipitoisuus oli pohjamateriaalin ja lujitekerroksen vastaavien arvojen välillä. Tämän pääteltiin johtuvan siitä, että pohjamateriaalissa haitalliset faasit muodostuivat pohjamateriaalissa pääasiassa ferriitin ja lujitekerroksessa täysin austeniitin hajaantumisenä, kun taas rajapinta-alueella oli todennäköisesti muodostunut pieniä määriä ferriittiä, jolloin köyhtyminen olisi jakaantunut austeniitin ja ferriitin kesken.

6.2 Liuotushehkutuksen vaikutus mikrorakenteeseen

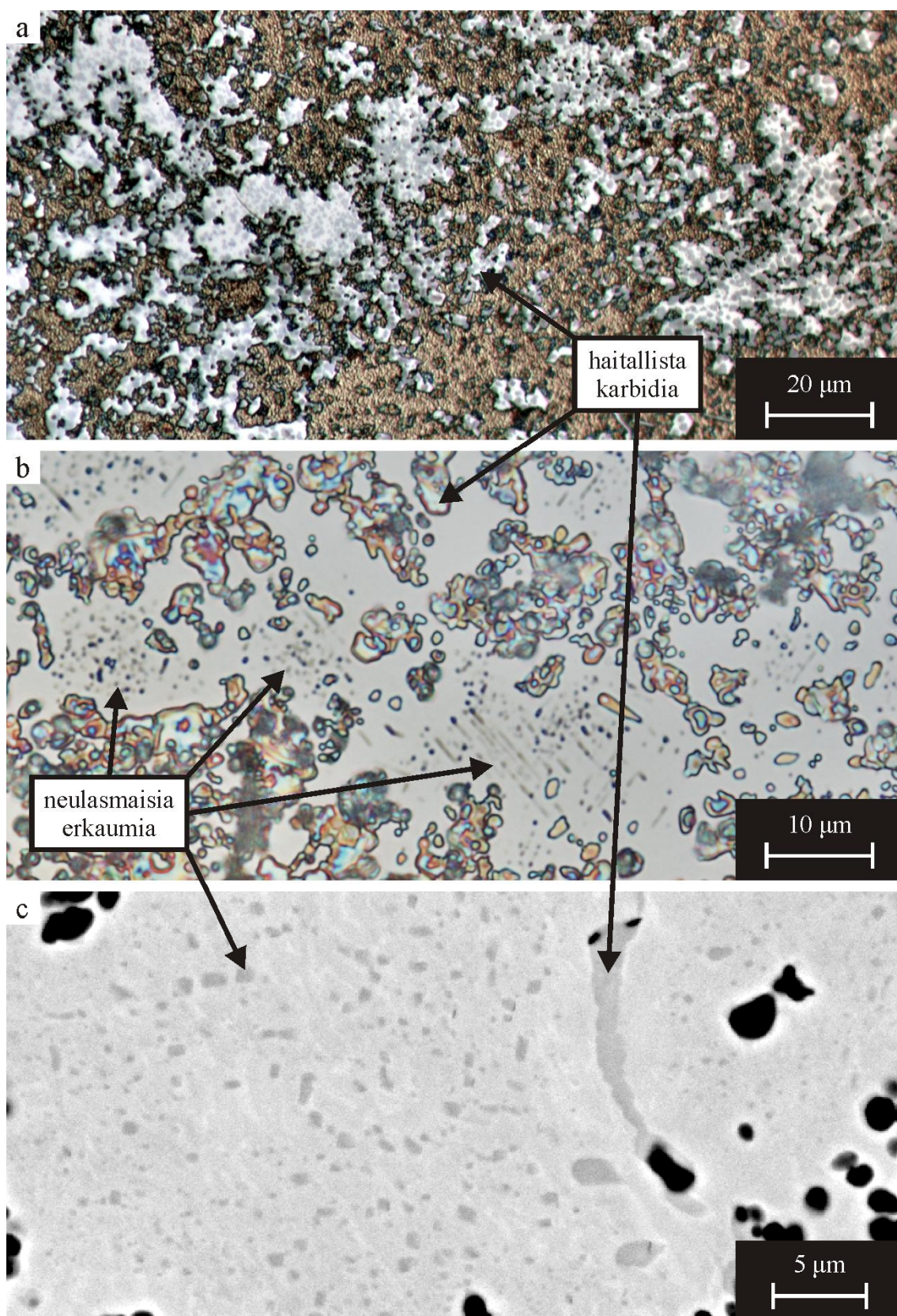
Reaktiovalukoenäytteille suoritettiin liuotushehkutuksia muuttaen hehkutusaikaa ja -lämpötilaa sekä jäähdytysmekanismia. Referenssilämpökäsittelynä käytettiin 180 minuutin hehkutusta 1120 °C lämpötilassa vesisammutuksella. Referenssilämpökäsittelyjen näytteiden pohjamateriaalin faaseille suoritettiin EDS-analyysyjä, joita vertailtiin valutilaisten näytteiden faasien analyysihin. Lämpökäsitellyistä näytteistä tutkittiin mikrorakenteen muutosta sekä lujite-, rajapinta- että pohjamateriaalikerroksissa painottaen pohjamateriaalin tarkastelua.

6.2.1 Referenssiliuotushehkutuksen vaikutus mikrorakenteeseen

Duplex-teräkselle ASTM A 890 4A määrätty liuotushehkutuslämpötila on vähintään 1120 °C, mutta hehkutusaikaa ei ole määrätty [37]. Suhteessa peukalosääntöön ”tuuma tunnissa” 180 minuutin lämpökäsittely oli näytepalojen kokoon nähden suhteellisen pitkä, kuten havaitaan taulukosta 5.1. Tällä haluttiin varmistaa, että haitalliset faasit hajaantuisivat mahdollisimman tehokkaasti.

Lujitekerroksessa esiintyi valutilassa lujitepartikkeleita ympäröiviä haitallisia karbideja, jotka olivat pääasiassa rakenteeltaan massiivisia. Kuvassa 6.14 on esitetty lujitekerroksen mikrorakennetta referenssilämpökäsittelyn jälkeen. Kuvasta 6.14.a voidaan havaita, että liuotushehkutuksen jälkeen näytteessä ST11R7 esiintyi edelleen runsaasti haitallisia karbideja, samoin kuin muissakin tutkituissa näytteissä, mistä pääteltiin, että 1120 °C lämpökäsittelyllä lujitekerroksen haitallisia karbideja ei ollut mahdollista liuottaa ainakaan merkittävässä määrin.

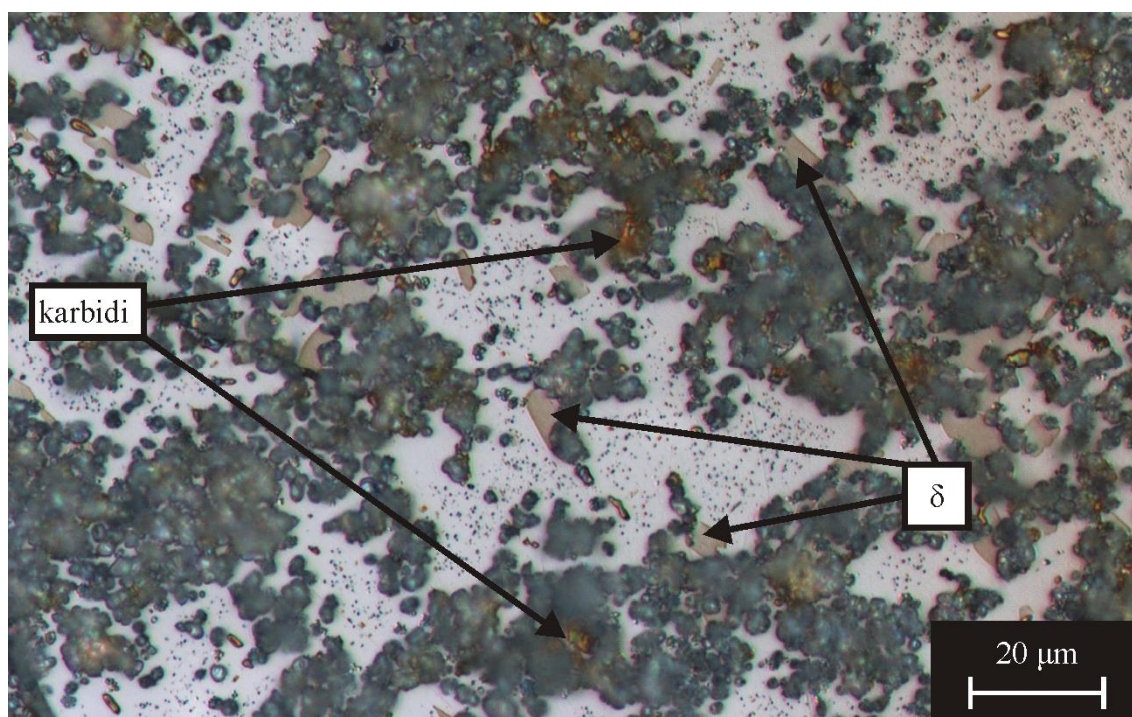
Kuvassa 6.14.b on esitetty KOH-liuoksella syövytettyä lujitekerrosta, josta havaitaan, että lujitekerroksen metallimatriisiin on muodostunut halkaisijaltaan alle mikrometrin kokoisia, neulasmaisia erkaumia. Erkaumat esiintyvät kohdissa, joissa haitallisiin karbideihin oli etäisyyttä vähintään muutama mikrometri. Erkaumat olivat liian pienikokoisia EDS-analyysiin, mutta BSE-kuvassa ne esiintyivät yhtä kirkkaana kuin massiiviset karbidit, kuten havaitaan kuvasta 6.14.c. Lisäksi neulaset käyttäytyivät ammoniakiliuoksella syövytettäessä värjäytyen ruskeaksi karbidierkaumien tavoin. Tämän perusteella pääteltiin erkaumien olleen todennäköisesti karbideja, jotka olisivat ydintyneet joko köyhyttään austeniittifaasia seosaineista entisestään tai massiivisten karbidien pienimuotoisen hajaantumisen ja diffuusion seurauksena.



Kuva 6.14 Lujitekerroksen mikrorakennetta referenssilämpökäsittelyn (1120 °C, 180 min, vesisammutus) jälkeen a) reaktiovalukoenäytteessä ST11R7 Marblen reagentilla ja näytteessä ST5R5 b) KOH-liuoksella syövytettynä c) BSE-kuvassa.

Syövytyksistä Marblen reagentilla ja KOH-liuoksella voitiin päätellä, että lujitekerroksen metallimatriisi muodostui referenssilämpökäsittelyn jälkeen austeniitista samoin kuin valutilaisena. Poikkeuksena oli reaktiovalukoenäyte ST5R5, jonka lujitekerroksen paksuimmissa kohdissa oli paikoitellen muodostunut ferriittiä, syvimmillään jopa 1 mm etäisyydellä rajapinta-alueesta, kuten havaitaan kuvasta 6.15. Todennäköisesti kyseisillä alueilla on ollut vähemmän hiiltä lujitepartikkeleita ympäröivässä matriisissa, mikä on mahdollistanut ferriitin ydintymisen.

Neulasmaisia erkaumia ei esiintynyt lujitekerroksen ferriittisaarekkeissa. Tästä voitiin päätellä, että ne eivät todennäköisesti olleet krominitridejä, jotka esiintyvät korroosionkestävissä teräksissä yleensä ferriitin ja austeniitin välisillä faasirajoilla [28] tai rakeensisäisesti ferriitissä [22].



Kuva 6.15 Valukoenäytteen ST5R5 lujitekerrosta 1 mm etäisyydellä rajapintakerroksesta referenssiluotushehkutuksen (1120 °C, 120 min, vesisammutus) jälkeen KOH-liuoksella syövytettyinä. Lujitekerroksessa esiintyi paikoitellen ferriittiä.

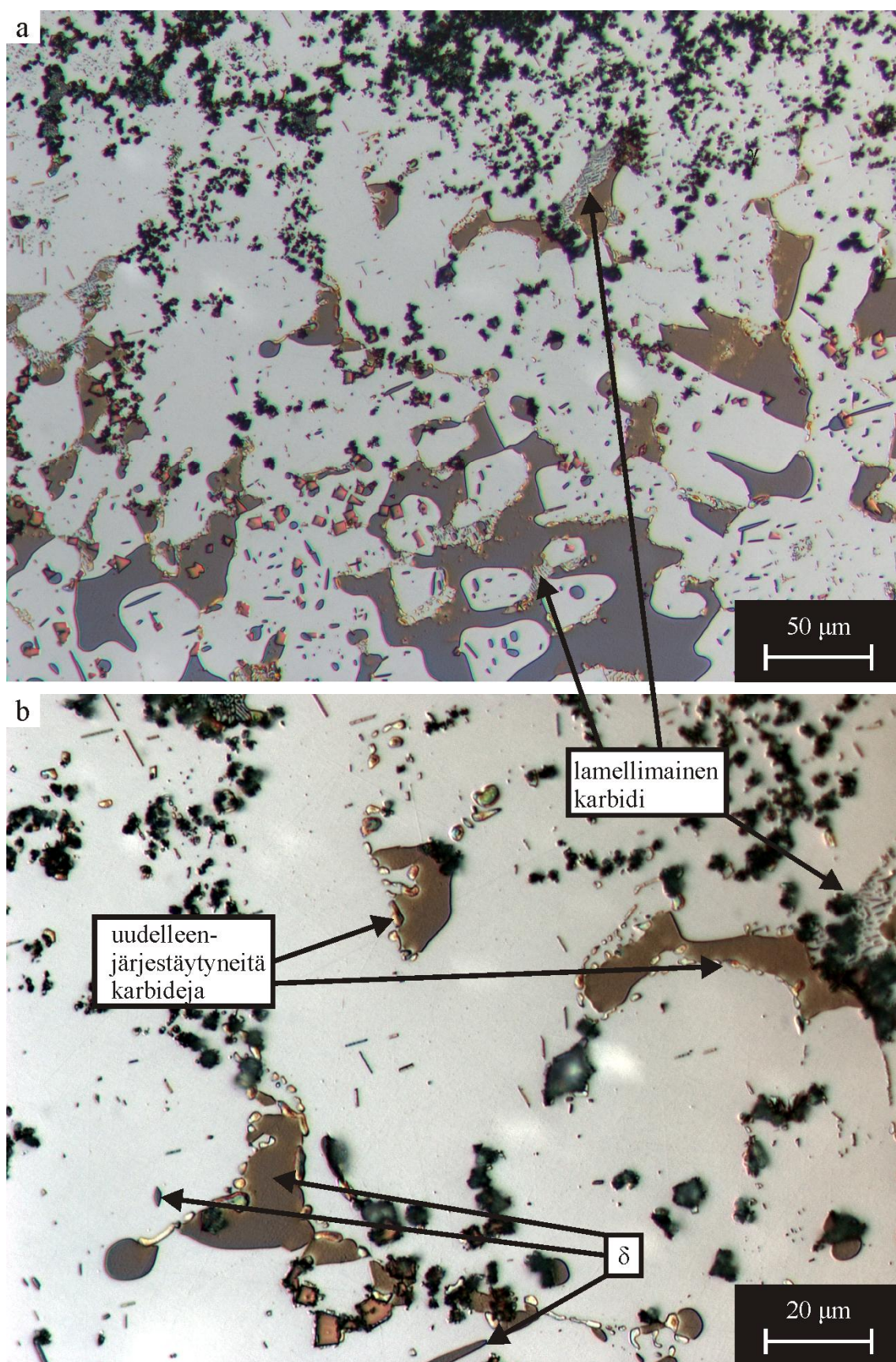
Lujitekerroksen ja pohjamateriaalin rajapinnassa esiintyi valutilassa austeniittia eutektoidisesti ferriitistä täysin karbidiksi ja sekundääriseksi austeniitiksi hajaantuneessa matriisissa, titaaninitridivyöhykkeitä ja suurikokoisia rajapintakarbideja. Referenssiluotushehkutuksen jälkeinen rajapintavyöhykkeen mikrorakenne vaihteli valukoenäytteittäin ja alueittain. Kuvissa 6.16 - 6.20 on esitetty eri reaktiovalukoenäytteiden rajapinta-alueutta referenssilämpökäsittelyn jälkeen.

Tyypillisimmin rajapintavyöhykkeelle oli muodostunut jonkin verran ferriittiä, kuten kuvassa 6.16.a esitetyllä valukoenäytteen ST5R5 alueella, kohdassa, jossa lujitekerrosta oli huuhtoutunut valun mukaan. TiN-vyöhykkeellä ferriittipitoisuus väheni huomattavasti suhteessa välittömästi sen lähellä olleeseen pohjamateriaaliin, ja lujitekerroksen reunalla ferriittiä esiintyi enää vain hyvin vähän.

Eutektoidisen hajaantumisen seurauksena muodostunut karbidien ja sekundäärisen austeniitin lamellimainen rakenne oli rajapintavyöhykkeellä hajaantunut osittain. Kuvassa 6.16.b havaitaan, että austeniitin ja ferriitin välisille faasirajoille muodostui pyöreähköjä tai pitkulaisia karbideja, jollaisten muodostumista duplex-teräksessä 2205 Kwang et al. [16] ovat kuvanneet. Näiden karbidien pääteltiin muodostuneen joko hajaantuneiden lamellimaisten karbidierkaumien jäämistä tai ydintyneen kokonaan uusina erkaumina metallifaasien välisille rajoille. Jatkossa tällaisista karbidierkaumista käytetään nimitystä *uudelleenjärjestynyt karbidi*. Ferriitin muodostuminen oli selvästi tapahtunut eutektoidisen lamellirakenteen hajaantumisen myötä. Neulasmaisia karbideja rajapintavyöhykkeillä ei juuri esiintynyt lukuun ottamatta suurten rajapintakarbidien erkaumien ympäryksiä.

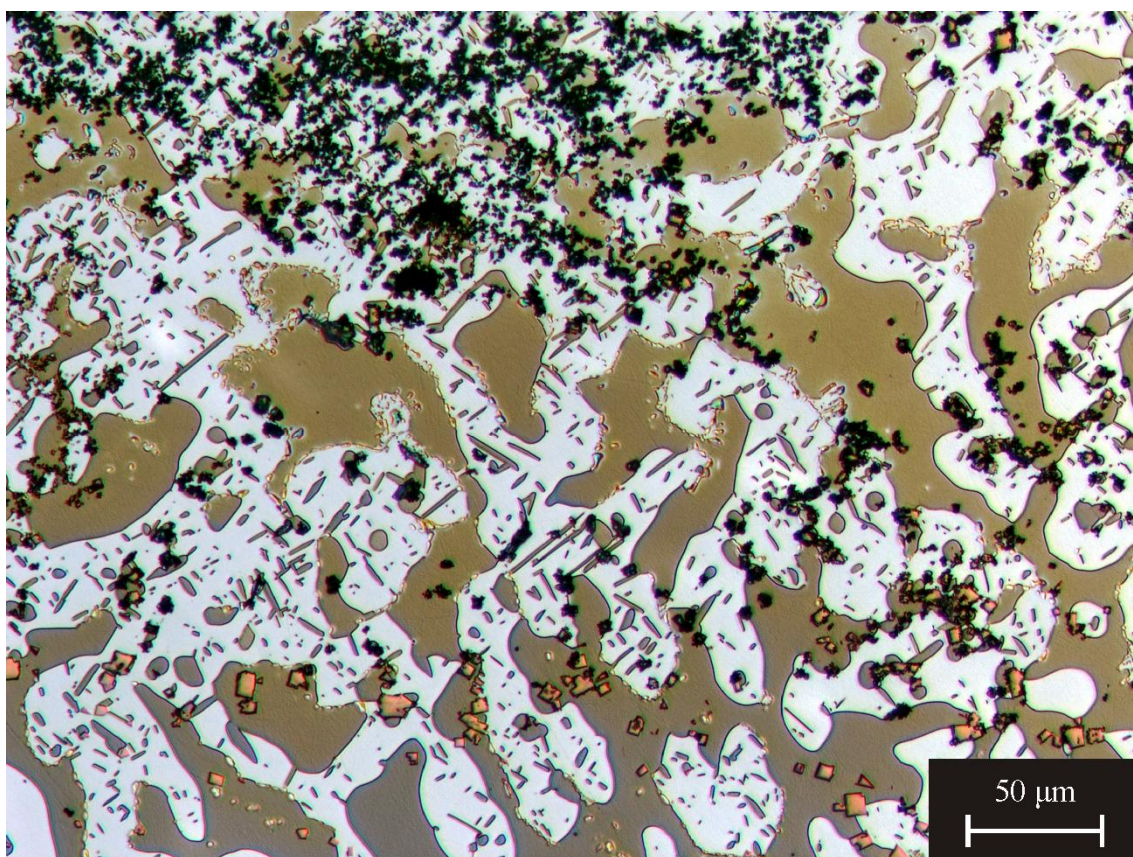
Ferriittiä esiintyi lamellaaristen alueiden hajaantumisen myötä muodostuneiden suurrehkojen erkaumien lisäksi myös austeniitin sisään kasvaneina pieninä, pyöreinä tai pitkulaisina saarekkeina, joita havaittiin myös paikoitellen valukoenäytteen ST5R5 lujitekerroksessa, kuten edellä kuvattiin. Näiden pienten ferriittierkaumien ja austeniitin välisillä rajoilla ei esiintynyt lainkaan karbideja. Pääteltiin, että ne muodostuivat, kun karbidien hajaantuessa seosaineita diffundoitui syvälle austeniittirakeisiin.

Sekä lujitekerrokseltaan tasapaksuisen näytteen ST7R4 että epätasalaatuisen näytteen ST16R3 rajapintavyöhykkeiden mikrorakenteet vastasivat läheisesti edellä kuvattua näytteen ST5R5 tyypillistä mikrorakennetta. Sen sijaan näytteessä ST5R5 havaittiin merkittäviä eroja alueellisesti, ja näytteen ST11R7 poikkesi rajapintavyöhykkeensä osalta selkeästi muista näytteistä.



Kuva 6.16 Rajapinta-alueen tyypillistä mikrorakennetta referenssilämpökäsitellyssä (1120 °C, 120 min, vesisammutus) valukoenäytteessä ST5R5 KOH-liuoksella syövytetynä eri suurennoksilla.

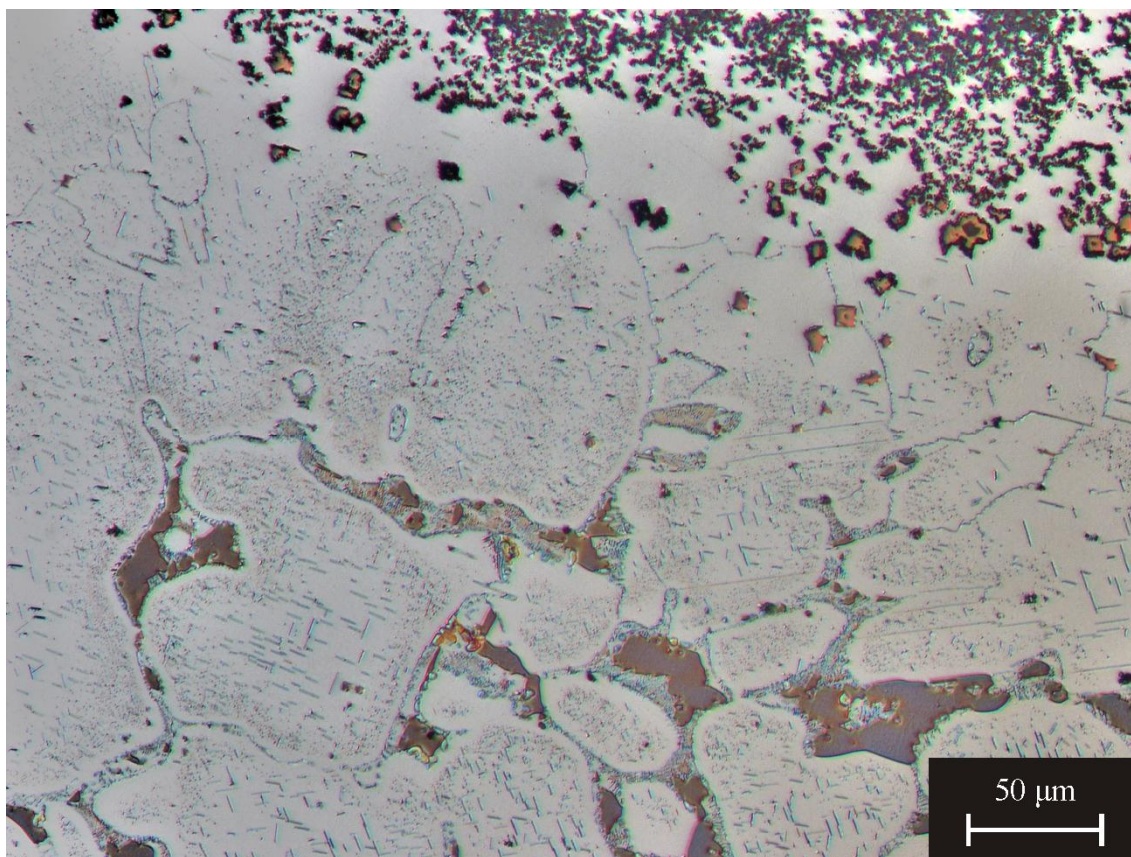
Näytteessä ST5R5 esiintyi lujitekerrokseltaan paksuimmissa kohdissa rajapinnassa alueita, joissa valutilaisena esiintyi runsaasti ferriittiä jopa rajapintavyöhykkeellä ja pieniä määriä ferriittiä lujitekerroksessa referenssilämpökäsittelyn seurauksena. Kuvasta 6.17 havaitaan, että näillä alueilla ferriitin määrä kasvoi lämpökäsittelyssä, ja lamellimaiset karbidit olivat hajaantuneet lähes täysin. Austeniitin ja ferriitin rajapinnoille oli kuitenkin muodostunut pitkulaisia karbideja. Näillä hyvälaatuisilla alueilla austeniitin sisäistä ferriitin kasvua tapahtui myös huomattavasti enemmän kuin tyypillisesti. Ferriitisaarekkeet olisivat mahdollisesti voineet kasvaa lämpökäsittelyn jatkuessa pienentäen austeniitin faasiosuutta rajapinnassa. Matala hiilipitoisuus kasvatti rajapinnassa selvästi ferriitin pinta-alaosuutta. Tasaisimmillaan austeniitin ja ferriitin pinta-alaosuus rajapinta-alueella oli näytteessä ST5R5 noin 1:1, kun taas tyypillisesti austeniitti muodosti rajapintavyöhykkeen matriisin, ja ferriittipitoisuus oli varsin matala.



Kuva 6.17 Reaktiovalukoenäytteen ST5R5 hyvälaatuisen alueen rajapintavyöhykettä referenssiluotushehkutuksen (1120 °C, 120 min, vesisammutus) jälkeen.

Valukoenäytteen ST11R7 rajapinta-alue jäi referenssilämpökäsittelyssä täysin ferriittömäksi, ja ensimmäiset ferriittierkaumat esiintyivät noin 50 μm etäisyydellä lujitekerroksen reunasta, kuten havaitaan kuvasta 6.18. Tämän pääteltiin johtuvan siitä, että lujitevalmisteen sideaineena oli käytetty suprausteniittista terästä SMO 264. Varsinainen rajapintavyöhyke oli näytteessä erittäin kapea, koska nitridivyöhyke oli lujitekerroksen välittömässä läheisyydessä. Nitridivyöhykkeessä ei juuri esiintynyt karbideja

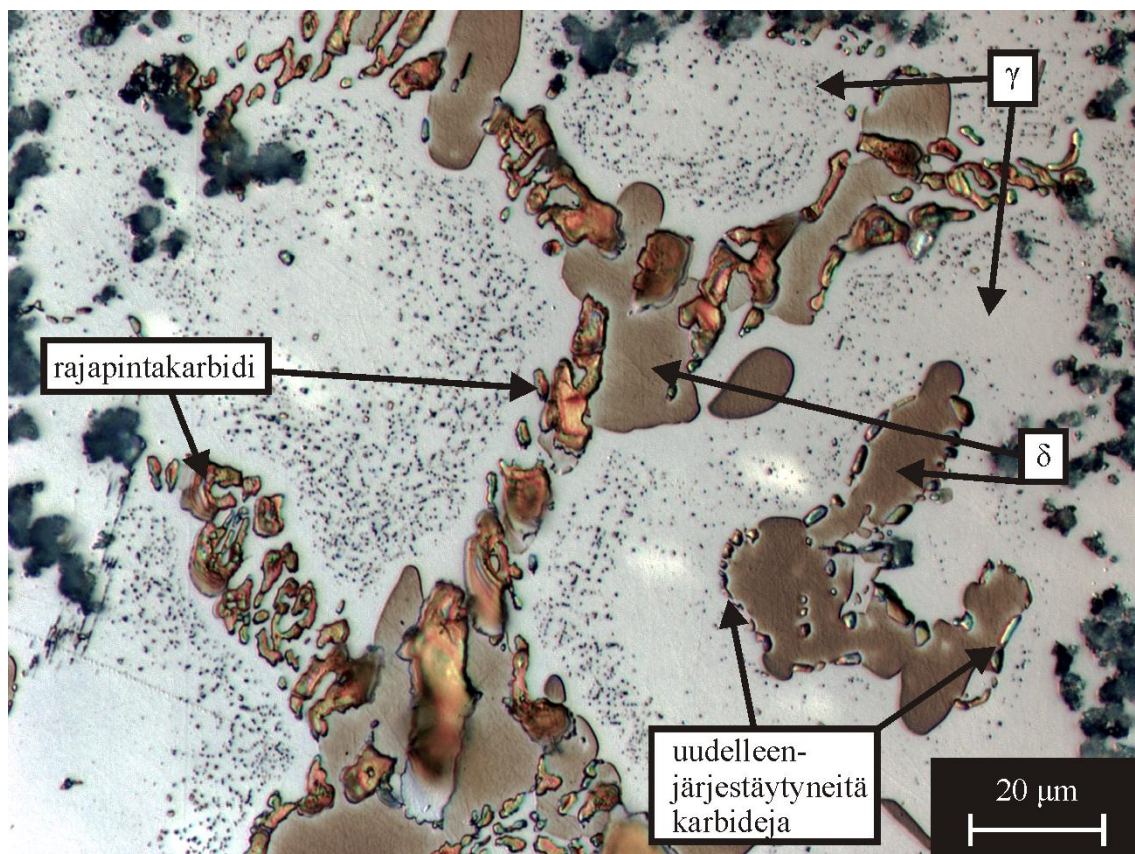
mutta muuten rajapinnan läheisyydessä olevalla ferriittittömällä vyöhykkeellä esiintyi runsaasti neulasmaisia erkaumia austeniittirakeiden sisällä ja niiden välisillä raerajoilla.



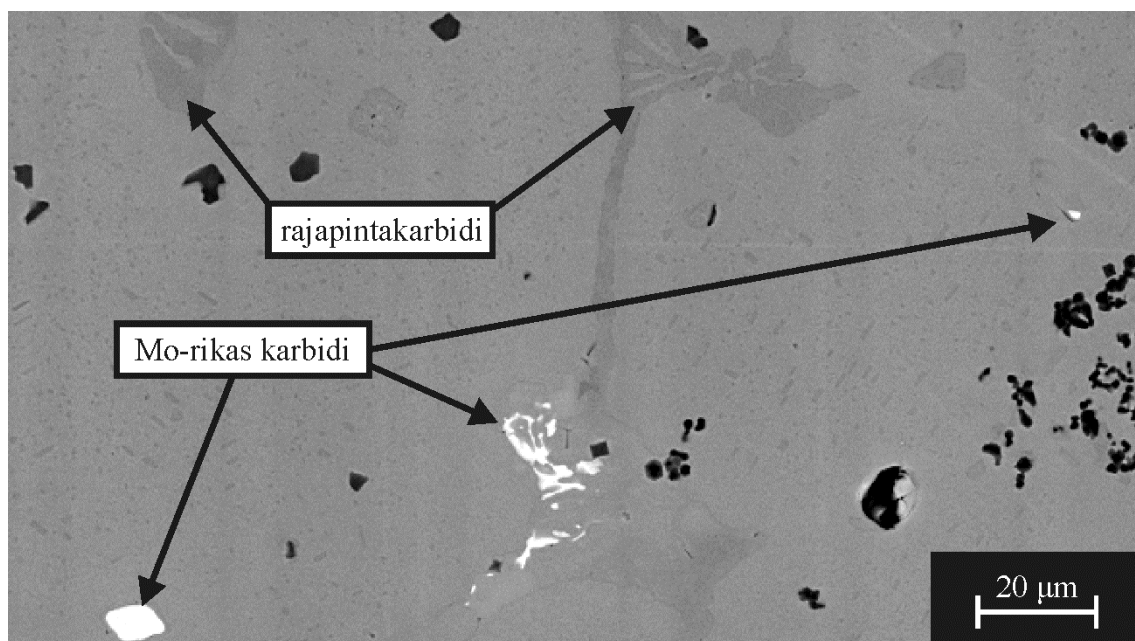
Kuva 6.18 Rajapinta-aluetta referenssilämpökäsitellyssä (1120 °C, 180 min, vesisammutus) valukoenäytteessä ST11R7, jossa käytettiin superausteniittista sideainetta.

Hyvälaatuisissa valukoenäytteissä ST5R5 ja ST7R4 rajapintavyöhykkeellä paikoitellen esiintyneet suurikokoiset rajapintakarbidit olivat referenssiluotushehkutuksen seurauksena hajaantuneet osittain, minkä seurauksena niiden ympäristöön muodostui ferriittiä, kuten havaitaan kuvasta 6.19. Rajapintakarbideja ympäröivässä austeniitissa esiintyi neulasmaisia karbideja samoin kuin lujitekerroksessa haitallisten karbidien ympärillä. Rajapintakarbidien ja neulasten välissä esiintyi jälleen kapea neulaseton vyöhyke. Heikompileatuisissa valukoenäytteissä ST11R7 ja ST16R1 rajapintakarbidien ei havaittu hajaantuneen niin paljon, että ferriittiä olisi muodostunut, mutta niissäkin esiintyi neulasmaisia karbidierkaumia rajapintakarbidien ympärillä.

Myös referenssilämpökäsiteltyjen reaktiovalukoenäytteiden rajapinnoissa havaittiin paikoitellen molybdeenirikkaita erkaumia, kuten havaitaan kuvasta 6.20. EDS-analyysien perusteella havaittiin, että niiden koostumus vastasi erittäin tarkasti valutilaisissa näytteissä esiintyneiden vastaavien erkaumien koostumusta, joka on esitetty taulukossa 6.6. Suhteellisen korkean hiilipitoisuuden ja lämpökäsittelystä hajaantumattomana säilymisen perusteella molybdeenirikkaiden erkaumien pääteltiin olevan karbideja.



Kuva 6.19 Osittain hajaantunutta rajapintakarbidia referenssilämpökäsittelyn (1120 °C, 120 min, vesisammutus) jälkeen valukoenäytteessä ST5R5.



Kuva 6.20 BSE-kuva valukoenäytteen ST16R1 rajapinnasta referenssiluotushehkutuksen (1120 °C, 120 min, vesisammutus) jälkeen.

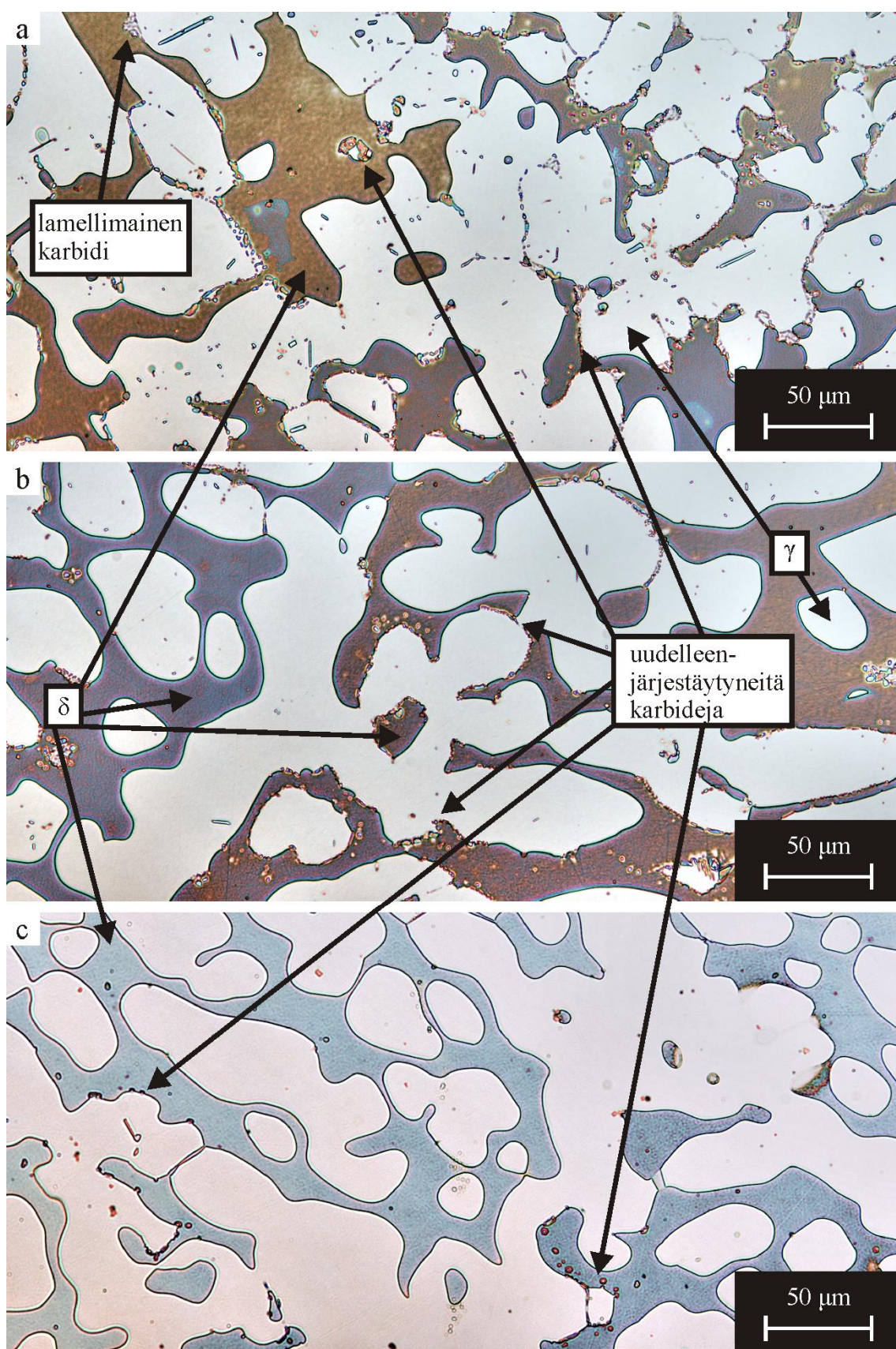
Samoin kuin lujitekerroksessa ja rajapintavyöhykkeellä, myös pohjamateriaalikerroksessa ilmeni niin näytteiden välisiä kuin alueellisiakin eroja, joiden pääteltiin johtuneen lujitevalmisteen huuhtoutumismäärän vaihtelusta. Kuvassa 6.21 on esitetty lujite-

kerrokseltaan suhteellisen tasapaksun reaktiovalukoenäytteen ST7R4 pohjamateriaalin mikrorakennetta. Näyte edusti mikrorakenteeltaan keskitietä lujitevalmisteen huuhtoutumisen suhteen, mutta valutilassa näytteessä esiintyi runsaasti karbidia. Referenssilämpökäsittelyssä karbidin määrä oli kuitenkin merkittävästi vähentynyt. Karbideja esiintyi eniten nitridivyöhykkeen välittömässä läheisyydessä, jota edustaa kuva 6.21.a. Karbidien havaittiin esiintyvän pääasiassa pyöreäköinä tai pitkulaisina erkaumina, mutta myös pieniä lamellimaisen karbidin jäämiä havaittiin. Pääteltiin, että lamellimaiset karbidierkaumat olivat suurimmaksi osaksi hajaantuneet, ja että karbidijäämät olivat uudelleenjärjestyneet edellä mainituiksi pyöreäköiksi tai pitkulaisiksi erkaumiksi, jotka esiintyivät pääasiassa austeniitin ja ferriitin välisillä faasirajoilla tai ferriitissä. Ferriittipitoisuus oli huomattavasti korkeampi kuin rajapintavyöhykkeessä, jossa useimmissa näytteissä ferriittiä oli vain pieni määrä. Aivan nitridivyöhykkeen läheisyydessä ei ollut kuitenkaan selkeää, muodostiko austeniitti vai ferriittiä mikrorakenteen matriisiin.

Kuvassa 6.21.b on esitetty pohjamateriaalin rakennetta noin 0,7 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä. Havaittiin, että jo tällä etäisyydellä karbidien määrä oli pienentynyt hieman suhteessa kuvan 6.21.a esittämään alueeseen, ja ferriitti muodosti selkeästi teräsrakenteen matriisiin. Myöskään lamellaarisia karbidijäämiä ei enää havaittu tällä etäisyydellä nitridivyöhykkeestä.

Kuvassa 6.21.c on esitetty pohjamateriaalin mikrorakennetta edelleen kauempana, noin 5 mm etäisyydellä, nitridivyöhykkeen rajapinnasta. Karbideja esiintyi varsin vähän, ja ne olivat järjestäytyneet pääasiassa austeniitin ja ferriitin välisille rajapinnoille. Austeniitin ja ferriitin pinta-alaosuussuhde oli suurin piirtein sama kuin 0,7 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä. Näytteen pohjamateriaalia tarkasteltiin edelleen syvemältä noin 10 mm etäisyyteen nitridivyöhykkeestä asti, mutta mikrorakenteen ei havaittu enää muuttuvan siirryttäessä syvemmälle. Näytteen mikrorakenteessa oli paikallista vaihtelua, minkä vuoksi karbideja esiintyi syvemmälläkin paikoitellen enemmän, mutta yleisesti ottaen niitä oli hyvin vähän. Tarkastelun perusteella voidaan todeta, että keskiläätteisissä valuissa hiilen pitoisuus ylitti sen liukoisuuden metallimatriisiin.

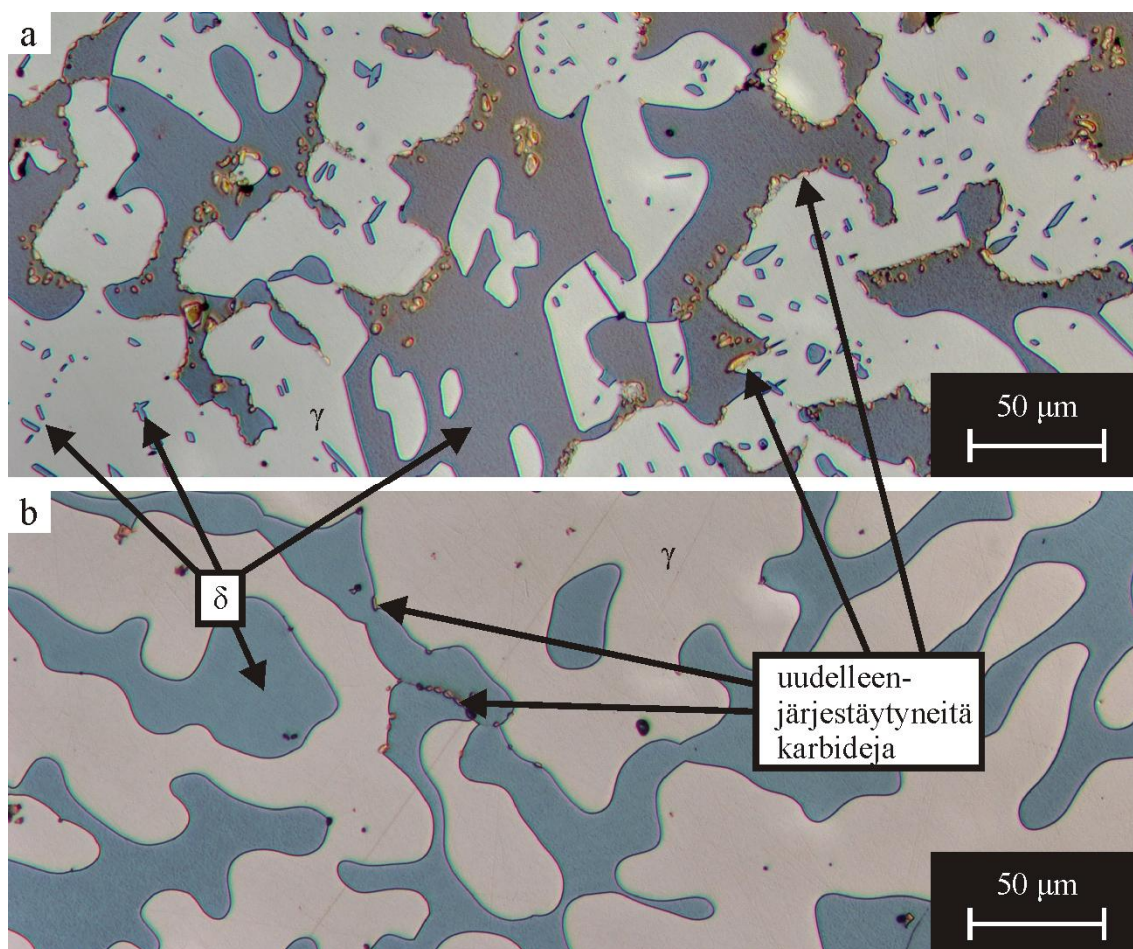
Jäämiä metallienvälisistä yhdisteistä ei havaittu referenssilämpökäsittelyissä näytteissä laisinkaan, mikä on odotettavissa, johtuen pitkästä lämpökäsittelyajasta ja vesisammutuksesta.



Kuva 6.21 Valukoenäytteen ST7R4 mikrorakennetta referenssiliuotushehkutuksen (1120 °C, 120 min, vesisammutus) jälkeen a) noin 0,25 mm, b) noin 0,7 mm ja c) noin 5 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeen reunasta.

Reaktiovalukoenäytteessä ST5R5 esiintyi lujitekerroksen paksuimmilla kohdilla runsaasti ferriittiä rajapintavyöhykkeessä ja jonkin verran myös lujitekerroksessa. Näissä kohdissa ilmeni selkeästi enemmän ferriittiä myös pohjamateriaalissa rajapintavyöhykkeen läheisyydessä. Kuvassa 6.22.a on esitetty kyseisen näytteen pohjamateriaalia nitridivyöhykkeen läheisyydessä, jossa esiintyi runsaasti ferriittiä sekä matriisina austeniitin ympärillä että saarekkeina austeniitin sisällä. Karbideja esiintyi suurin piirtein yhtä paljon kuin edellä käsitellyssä näytteessä ST7R4 vastaavalla alueella.

Kauempana lujitekerroksesta valukoenäytteessä ST5R5 esiintyi hyvin vähän karbideja eikä austeniitissa esiintynyt pieniä ferriittisaarekkeitä. Kuvassa 6.22.b. on esitetty näytteen ST5R5 mikrorakennetta noin 5 mm etäisyydellä lujitekerroksesta. Lujitekerroksen paksuudesta riippuneita alueellisia eroja ferriittipitoisuudessa havaittiin vain lähempänä lujitekerrosta. Kauempana lujitekerroksesta hiili oli jakautunut tasaisesti pohjamateriaaliin.

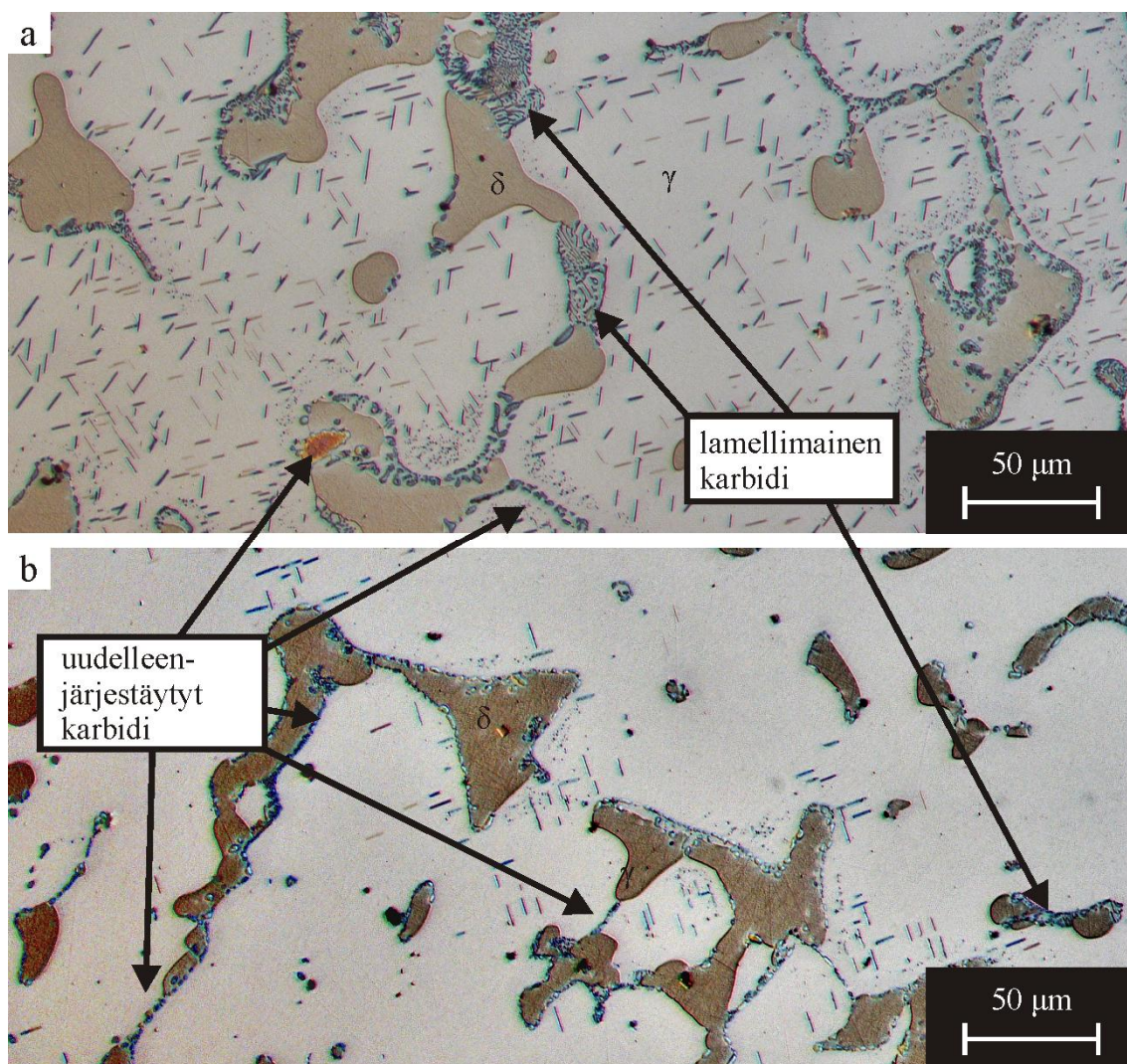


Kuva 6.22 Valukoenäytteen ST5R5 pohjamateriaalia referenssilämpökäsiteltynä a) noin 0,5 mm ja b) noin 5 mm etäisyydellä lujitekerroksesta.

Valukoenäytteen ST11R7 rajapinta-alueella ja pohjamateriaalissa esiintyi nitridivyöhykkeen läheisyydessä kapea täysin ferriittiton vyöhyke, kuten havaittiin edellä kuvasta 6.18 sekä nitridivyöhykkeen reunasta alkanut noin 300 μm leveä vyöhyke, jossa esiintyi runsaasti neulasia ja hajaantumatta jääneitä lamellaarisia karbideja. Runsaasti

neulasia sisältäneen vyöhykkeen jälkeen näytteessä esiintyi austeniitinsisäisiä ferriittierkaumia samoin kuin hyvälaatuisessa näytteessä ST5R5. Lamellaarisia karbidijäämiä havaittiin vielä noin 1 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä. Suuremmilla etäisyyksillä nitridivyöhykkeestä mikrorakenne vastasi läheisesti näytteen ST7R4 suhteellisen hyvälaatuisen valun ST7R4 rakennetta.

Valukoenäytteen ST16R3 lujitekerroksen rikkoontunut rakenne ei ollut aiheuttanut suuria eroja sen ja parempilaatuisten näytteiden lujite- ja rajapintakerrosten alueille. Sen sijaan sen pohjamateriaali jäi referenssilämpökäsittelyssä erittäin huonolaatuiseksi. Nitridivyöhykkeen läheisyydessä esiintyi runsaasti hajaantumattomia lamellaarisia karbideja sekä uudelleenjärjestyneitä pyöreähköjä karbideja ferriitin ja austeniitin välisillä rajoilla sekä neulasmaisia karbideja austeniitissa, kuten havaitaan kuvasta 6.23.a.



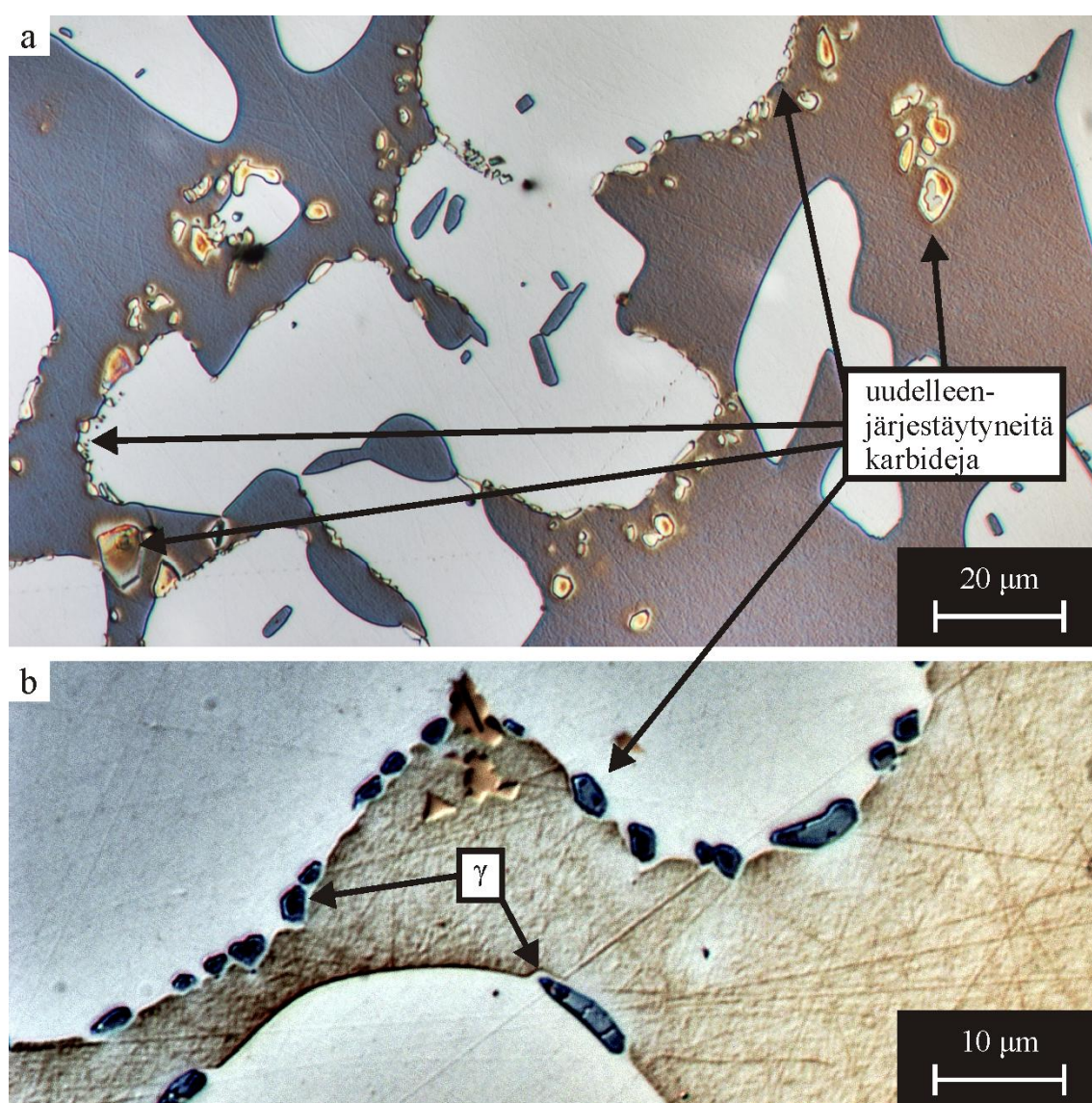
Kuva 6.23 Valukoenäytteen ST16R3 pohjamateriaalia referenssilämpökäsittelynä a) noin 0,5 mm ja b) noin 5 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä.

Ferriittiä oli päässyt muodostumaan varsin vähän. Kuvasta 6.23.b havaitaan, että näytteen mikrorakenne oli heikkolaatuista vielä 5 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä. Mikrorakenteen laatu ei poikennut merkittävästi 5 mm ja 10 mm etäisyyksien välillä

lujitekerroksesta. Neulasten ja hajaantumattoman lamellimaisen karbidin määrä väheni lievästi etäisyyden lujitekerrokseen kasvaessa, mutta ferriitin määrä ei juuri kasvanut. Austeniitti muodosti selvästi materiaalin matriisin. Myös pohjamateriaalissa austeniitin sisäisten neulasten ja faasirajoilla esiintyneiden karbidien välillä esiintyi kapea neulaseton vyöhyke.

Uudelleenjärjestäytyneiden haitallisten karbidien koko vaihteli merkittävästi. Kuvan 6.24.a esittämässä alueessa näytteestä ST5R5 esiintyy sekä erittäin pieniä että poikkeuksellisen suuria uudelleenjärjestyneitä karbidierkaumia. Karbidien mittojen havaittiin vaihtelevan alle yhdestä reiluun kymmeneen mikrometriin.

Kuvasta 6.24.b havaitaan, että austeniittia esiintyi hyvin ohuina kerroksina paikoittelun ferriitin ja uudelleenjärjestyneiden karbidien välissä. Tämän pystyi havaitsemaan optisella mikroskoopilla vain erittäin suurella, noin 2000-kertaisella suurennoksella.



Kuva 6.24 Referenssilämpökäsiteltyä pohjamateriaalia a) näytteessä ST5R5 0,5 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä ja b) näytteessä ST11R7 10 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä.

Referenssilämpökäsitteltyjen näytteiden pohjamateriaalin ja rajapintavyöhykkeen austeniitti-, ferriitti- ja karbidifaaseille tehtiin EDS-analyysyjä, joiden tulokset on esitetty taulukossa 6.7. Vertaamalla tuloksia taulukoiden 6.3 ja 6.6 havaitaan, että austeniitin koostumus on pysynyt sekä pohjamateriaalissa että rajapinta-alueella suhteellisen samanlaisena kuin valutilassa. Kromipitoisuus on pienentynyt molempien alueiden austeniitissa noin prosenttiyksikön verran. Ferriitti on rikastunut referenssilämpökäsittelyssä kaikkien tärkeimpien seosaineiden, erityisesti kromin, osalta. Haitallisen, runsaskromisen karbidin koostumus vastasi myös hyvin valutilaisten näytteiden karbidin koostumusta. Pohjamateriaalien karbidien koostumuksen määrittäminen oli helpompaa referenssilämpökäsitellyistä kuin valutilaisista näytteistä, koska suurikokoisia karbidierkaumia esiintyi runsaammin.

Taulukko 6.7 Alkuaineanalyysien tuloksia referenssilämpökäsitellyistä reaktiovalukoenäytteistä. Alkuaineosuudet esitetty painoprosenteina.

Alkuaine	Austeniitti rajapinnassa	Austeniitti pohja- materiaalissa	Ferriitti pohja- materiaalissa	Rajapinta- karbidi	Uudelleen- järjestynyt karbidi
C	1,8	2,5	2,2	4,6	7,2
Cr	17,2	19,5	23,1	55,5	56,2
Ni	5,8	6,5	4,6	1,6	1,7
Mo	2,6	2,9	3,9	8,0	8,4
N	0,3	0,5	0,2	0,1	0,3
Si	0,9	0,6	0,7	0,1	0,2
Mn	0,3	1,0	1,1	0,0	0,6
Ti	0,9	0,1	0,1	0,2	0,1
Fe	70,3	66,5	64,1	29,9	25,2
Yhteensä	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

180 minuutin liuotushehkutus 1120 °C lämpötilassa vesisammutuksella siis hajotti mikrorakenteesta metallienväliset faasit, mutta ei pystynyt hajottamaan kaikkia haitallisia karbideja runsashiilisiltä alueilta eli lujitekerroksesta, rajapintavyöhykkeeltä ja pohjamateriaalista erityisesti lujitekerroksen läheisyydestä. Hyvälaatuisissa reaktiovalukoenäytteissä karbidijäämiä oli erityisesti pohjamateriaalissa suhteellisen vähän, mutta huomommin valutapahtuman aikana käyttäytyneissä näytteissä karbideja esiintyi runsaasti vielä referenssilämpökäsittelyn jälkeen.

Ferriitti- ja karbidipitoisuuden havaittiin olevan kääntäen suhteessa toisiinsa referenssilämpökäsittelyn jälkeen. Hiili on erittäin voimakas austeniitin stabiloija, minkä vuoksi kaikkein runsashiilisimmillä alueilla ferriittiä ei päässyt juuri muodostumaan. Neulasmaisia karbideja esiintyi austeniitissa erityisesti alueilla, joissa ferriittiä esiintyi vähän, koska karbidit eivät päässeet uudelleenjärjestymään austeniitin ja ferriitin välisille rajoille.

Mikroskooppihavaintojen perusteella korroosionkestävyyden ja sitkeyden odotettiin parantuneen johtuen erityisesti metallienvälisten faasien täydellisestä hajaantumisesta. Haitallisten karbidien esiintyminen kuitenkin heikentää molempia ominaisuuksia joissain määrin.

6.2.2 Liuotushehkutusajan vaikutus mikrorakenteeseen

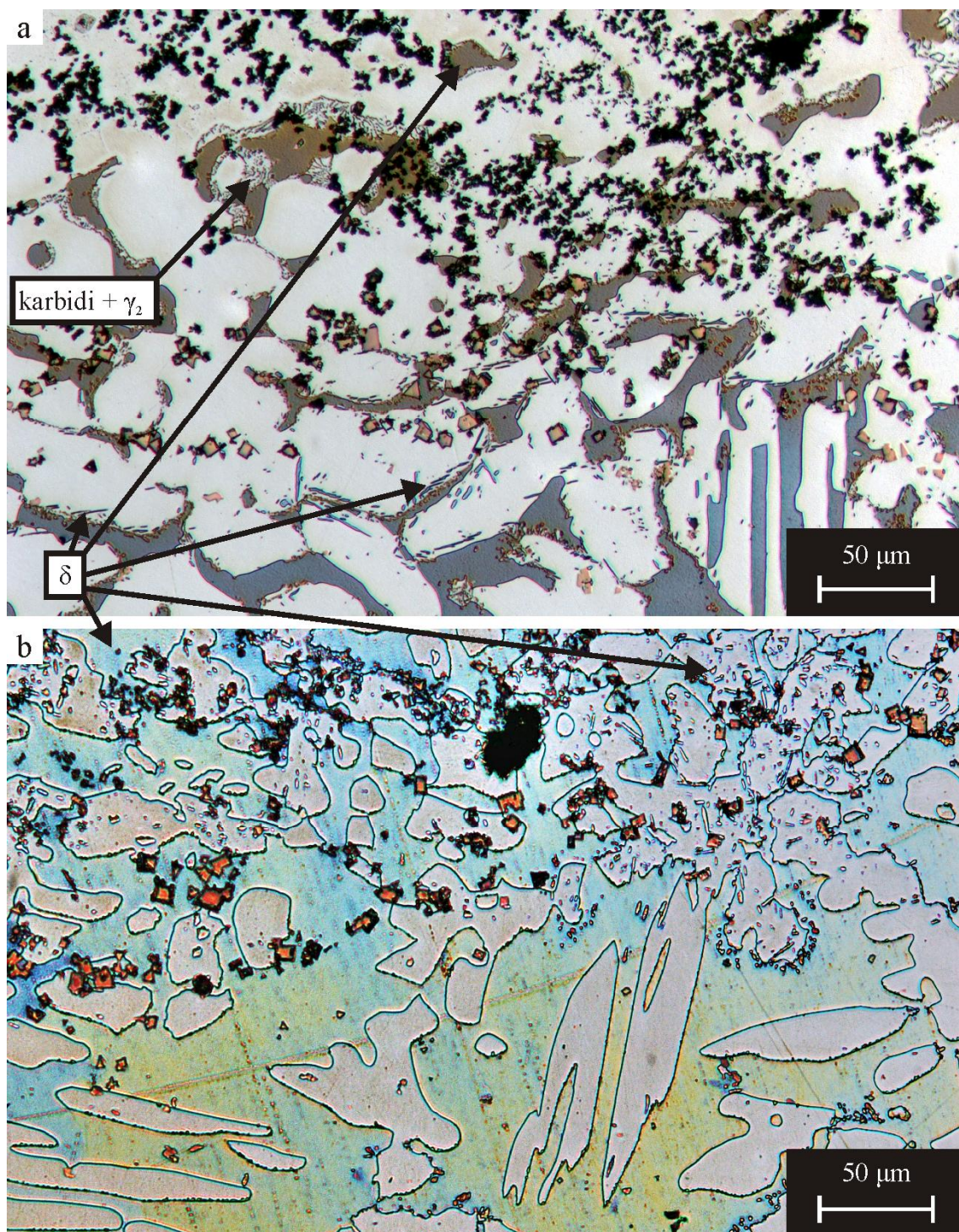
Liuotushehkutusajan vaikutusta mikrorakenteeseen tutkittiin vertailemalla valukoenäytteiden ST5R5 ja ST11R7 mikrorakenteita eripituisten, 1120 °C lämpötilassa suoritettujen liuotushehkutusten jälkeen. 180 minuutin referenssikäsittelyn lisäksi suoritettiin 10, 20 ja 60 minuutin liuotushehkutukset. Kaikki lämpökäsittelynäytteet sammutettiin veteen. Reaktiovalukoenäyte ST5R5 edusti hyvin onnistuneita valukokeita, joissa hiiltä oli päätyntä valumateriaaliin suhteellisen vähän ja näyte ST11R7 hieman heikompa valukäyttäytymistä. Seuraavaksi tarkastellaan liuotushehkutusajan vaikutusta mikrorakenteeseen valukoenäyte kerrallaan. Taulukosta 5.1 havaitaan, että 10 ja 20 minuutin lämpökäsittelyt olivat näytteiden paksuuden suhteen kestoltaan varsin lyhyitä verrattuna peukalosäätöön ”tuuma tunnissa”. Tosin näytteiden kaikki dimensiot olivat pieniä, kuten taulukosta 5.1 havaitaan, joten lämpö eteni näytteiden sisäosiin kaikista suunnista, mikä vähentää lämpökäsittelyajan lyhyiden vaikutusta.

Kuten edellä on havaittu, reaktiovalukoenäytteiden mikrorakenteessa oli merkittäviä paikallisia eroja riippuen siitä kuinka paljon hiiltä oli päässyt liukenemaan pohjamateriaaliin. Tämän vuoksi lämpökäsittelyaikojen vertailu oli epävarmaa, koska eri lämpökäsittelynäytekappaleissa ei välttämättä esiintynyt alkuperäiseltä mikrorakenteeltaan samanlaisia alueita.

Samoin kuin valukoenäytteen ST5R5 referenssilämpökäsittelynäytteessä, myös lyhyempien lämpökäsittelyjen näytekappaleissa esiintyi lujitekerrokseltaan paksuja kohtia, joissa lujitevalmisteen huuhtoutumista valusulaan ei ollut tapahtunut. Näissä kohdissa 20, 60 ja 180 minuuttia liuotushehkutettujen näytteiden lujitekerroksissa esiintyi rajapinnan lähetyvillä paikallisia alueita, joihin oli muodostunut joko matriisiksi tai saarekkeiksi austeniittimatriisiin. 10 minuutin liuotushehkutusnäytteessä ferriittiä esiintyi lujitekerroksessa vain yksittäisinä saarekkeina aivan rajapintavyöhykkeen lähellä. Lujitekerroksessa esiintyi haitallisia karbideja kaikilla lämpökäsittelyajoilla, mutta niiden määrää ei voitu vertailla, koska se vaihteli hyvin paljon alueittain. Kaikkien lämpökäsittelyaikojen seurauksena lujitekerroksen austeniittiin oli muodostunut neulasmaisia karbidierkaumia.

Rajapintavyöhykkeen ja sen läheisen pohjamateriaalin mikrorakenteiden vertailu eri lämpökäsittelyaikojen kesken oli vaikeaa, koska tällä alueella mikrorakenne oli erityisen riippuvaista paikallisesta valunaikaisesta käyttäytymisestä. Jo 10 minuuttia lämpökäsittelyssä näytteessä havaittiin kohtia, joissa mikrorakenne oli kehittynyt paremmaksi kuin 180 minuutin referenssilämpökäsittelyn näytteen huonoimmissa osissa. Selkein mikrorakenteen ero hyvälaatuisten rajapinta-alueiden kesken havaittiin 10 ja 20 minuutin lämpökäsittelyiden välillä. 10 minuutin lämpökäsittelyssä rajapinta-alueelle oli muodostunut ferriittiä sekä lamellimaisten rakenteen hajaantumisalueille että austeniitin si-

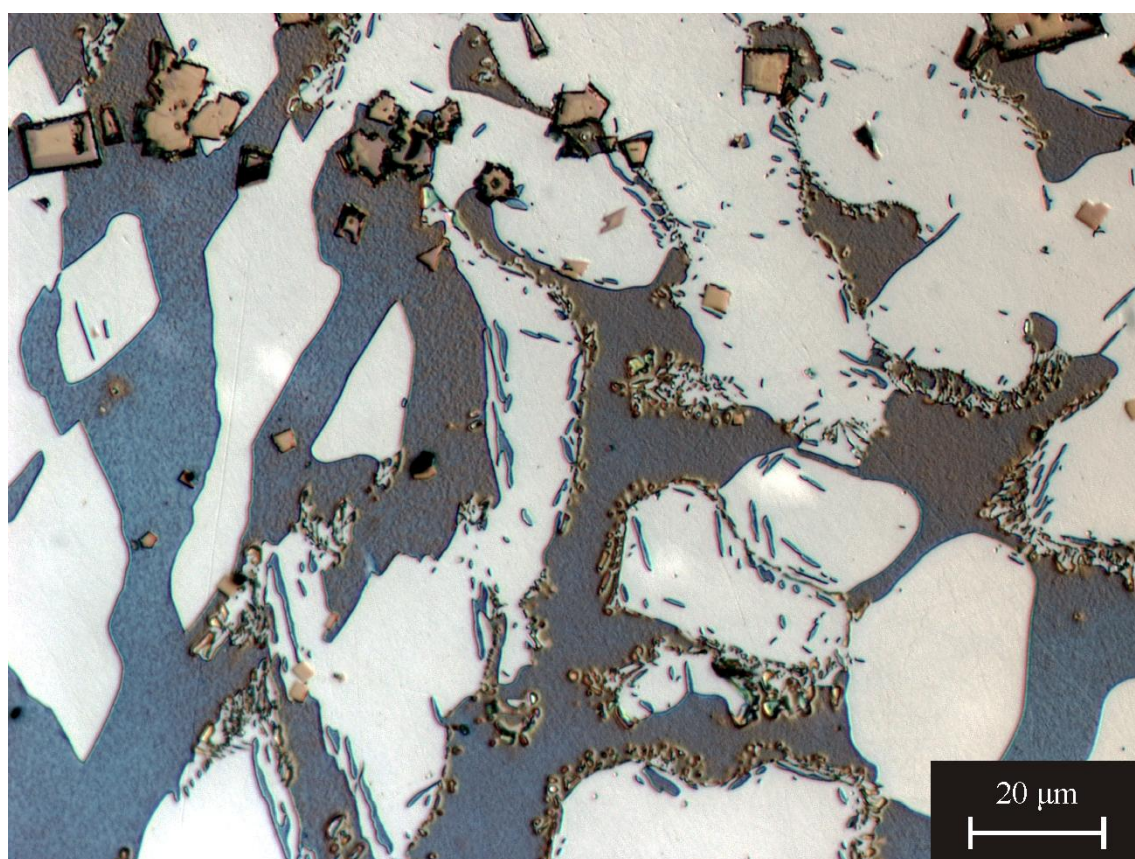
säisesti, kuten havaitaan kuvasta 6.25.a. Suhteessa pidempien lämpökäsittelyjen mikro- rakenteisiin, ferriittipitoisuus oli kuitenkin matala, kuten havaitaan vertaamalla sitä fer- riittipitoisuuteen 20 minuutin näytteessä kuvassa 6.25.b ja 180 minuutin näytteessä ku- vassa 6.17. Myös lamellimaisten karbidien hajaantuminen oli edennyt pidemmälle pit- käkestoisemmissa käsittelyissä.



Kuva 6.25 Rajapintavyöhykettä valukoenäytteen ST5R5 hyvälaatuisilla alueilla a) 10 ja b) 20 minuutin liuotushehikutusten jälkeen.

Massiiviset rajapintakarbidit olivat hajaantuneet osittain jo 10 minuutin lämpökäsittelyssä. Eri lämpökäsittelyaikojen välillä ei voitu kuitenkaan havaita selkeitä eroja niiden hajaantumisasteesta.

Austeniitinsisäisiä ferriittisaarekkeita esiintyi vähähiilisillä alueilla kaikilla lämpökäsittelyajoilla, mutta 10 minuutin lämpökäsittelyssä ne esiintyivät muista lämpökäsittelyajoista poikkeavalla tavalla. Pidemmissä lämpökäsittelyissä ferriittisaarekkeet olivat jakautuneet varsin tasaisesti austeniittirakeiden sisällä, mikä ilmenee esimerkiksi kuvista 6.17 ja 6.22.a. Sen sijaan 10 minuutin lämpökäsittelyssä enemmistö ferriittisaarekkeista esiintyi austeniittirakeiden reunoilla, kuten havaitaan kuvasta 6.26. Pääteltiin, että austeniitin muuttuminen ferriitiksi vaati sekundääriseen austeniitin hajaannuttua kromin ja molybdeenin siirtymistä hajaantuvista karbideista primääriseen austeniittiin, ja ferriittiä alkoi muodostua ensimmäisenä lyhyen diffuusiomatkan päähän. Näiden saarekkeiden pääteltiin sulautuneen pidemmissä lämpökäsittelyissä ympäröivään ferriittimatriisiin, jolloin karbidijäämät ovat jääneet ferriitin ympäröimäksi. Karbidien edelleen edennyt liukeneminen ja diffuusio ovat johtaneet ferriitinmuodostukseen syvemmillä austeniittisaarekkeissa.



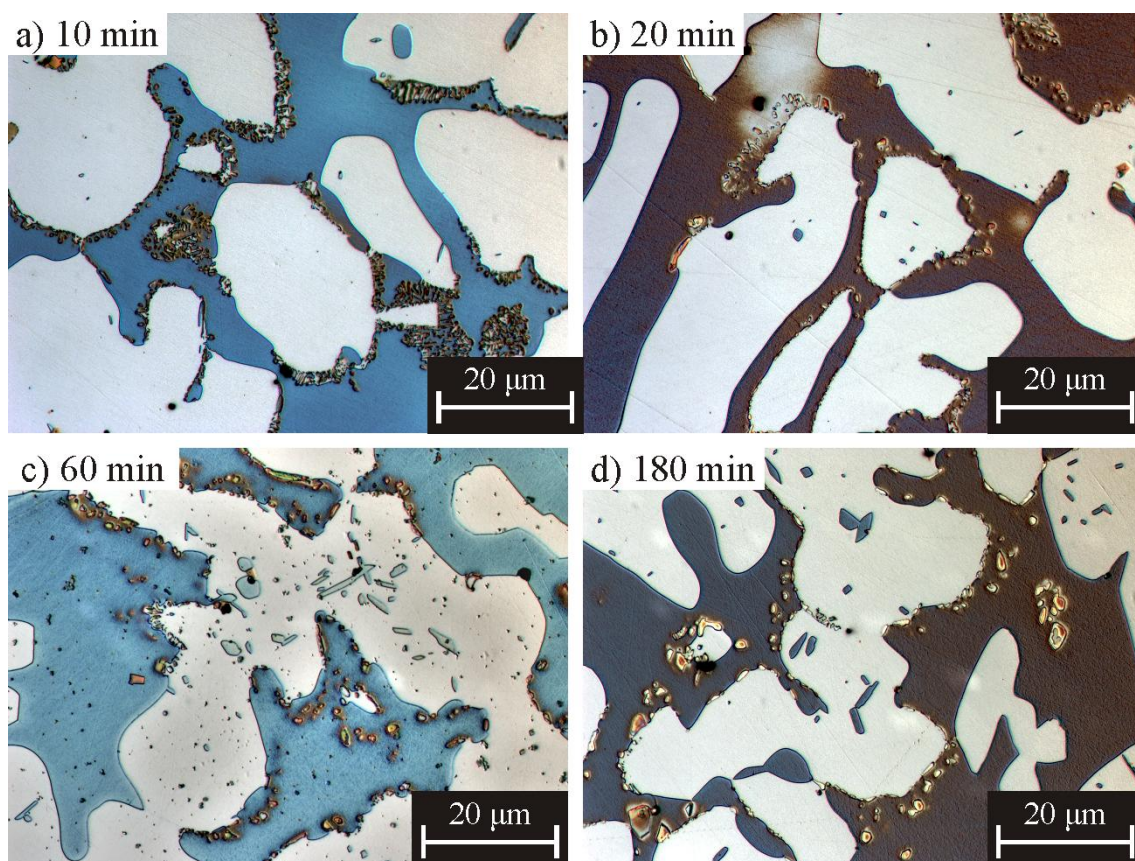
Kuva 6.26 Valukoenäytteen ST5R5 pohjamateriaalia nitridivyöhykkeen välittömässä läheisyydessä 10 minuutin liuotushehkutuksen jälkeen.

Ferriittisaarekkeiden esiintymisalueen laajuuden havaittiin myös riippuvan lämpökäsittelyn kestosta. 10 minuutin liuotushehkutuksen jälkeen saarekkeita esiintyi nitridivyöhykkeessä sekä noin 100 μm vyöhykkeenä pohjamateriaalissa nitridivyöhykkeen

välittömässä läheisyydessä. 20 minuutin näytteessä ferriittisaarekkeitä esiintyi myös lujitekerroksen reunamilla sekä pohjamateriaalissa harvakseltaan muutaman sadan mikrometrin vyöhykkeellä. 60 ja 180 minuutin lämpökäsittelynäytteissä sen sijaan ferriittisaarekkeitä esiintyi vielä 2 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä.

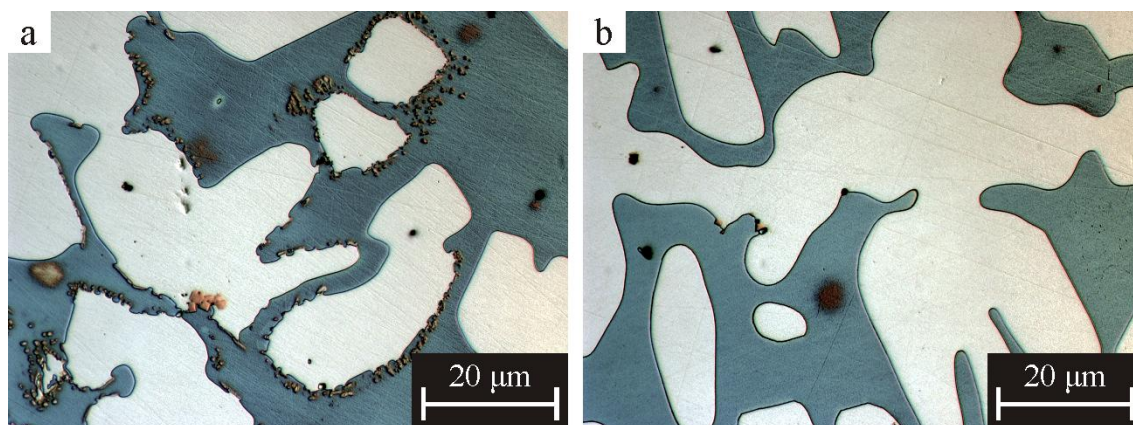
Valukoenäytteen ST5R5 lujitekerrokseltaan ohuempien, runsashiilisten alueiden rajapintakerroksessa ja pohjamateriaalissa sen läheisyydessä austeniitinsisäisiä ferriittierkaumia esiintyi vasta 60 minuutin liuotushehkutuksen jälkeen. Tämä osoitti, että hiilipitoisuuden kasvu vaikutti pitkän ajan kuluessa muodostuvan ferriitin määrän lisäksi myös ferriitin ydintymisen ja kasvun nopeuteen.

Kuvassa 6.27 on esitetty hyvälaatuisten alueiden pohjamateriaalin mikrorakennetta eri lämpökäsittelyajoilla noin 500 μm etäisyydellä nitridivyöhykkeen reunasta. 10 minuutin liuotushehkutuksen jälkeen lamellimaisia karbideja oli jäljellä vielä merkittäviä määriä, eikä kaikki sekundäärinen austeniitti ollut myöskään hajaantunut. 20 minuutissa lamellimaista karbidia oli jäljellä pieniä määriä, mutta kaikki sekundäärinen austeniitti oli hajaantunut. 60 minuutin käsittelyn jälkeen lamellimaisia karbideja esiintyi hyvin vähän ja uudelleenjärjestyneet karbidit olivat kasvaneet kooltaan hieman suuremmiksi kuin 20 minuutissa. Sama muutos oli edennyt pidemmälle 180 minuutin referenssikäsittelyssä.



Kuva 6.27 Valukoenäytteen ST5R5 pohjamateriaalia noin 500 μm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä vähähiilisiltä alueilta a) 10, b) 20, c) 60 ja d) 180 minuutin 1120 °C liuotushehkutuksen jälkeen. Kuvassa c on pieniä pistemäisiä epäpuhtauksia hieen pinnalla.

Syvemmillä pohjamateriaalissa, missä karbidipitoisuus oli valutilaisena pienempi kuin lujitekerroksen läheisyydessä, karbidien hajaantuminen oli edennyt suhteellisen pitkälle jo 10 minuutissa, kuten havaitaan kuvasta 6.28.a. Sekundäärinen austeniitti oli hajaantunut lähes täysin, ja karbidit esiintyivät pääasiassa pienikokoisina pyöreinä erkaumina. 20 minuutissa karbidit olivat hajaantuneet täysin, kuten havaitaan kuvasta 6.28.b. Tätä pidemmissä lämpökäsittelyissä mikrorakenteen ei havaittu muuttuneen. 10 minuutin liuotusheikutusnäytteessä karbidia havaittiin pohjamateriaalissa vielä tutkitun näyttekappaleen lujitekerroksen suhteen etäisimmällä reunalla, joka sijaitsi noin 14 mm etäisyydellä lujitekerroksesta.



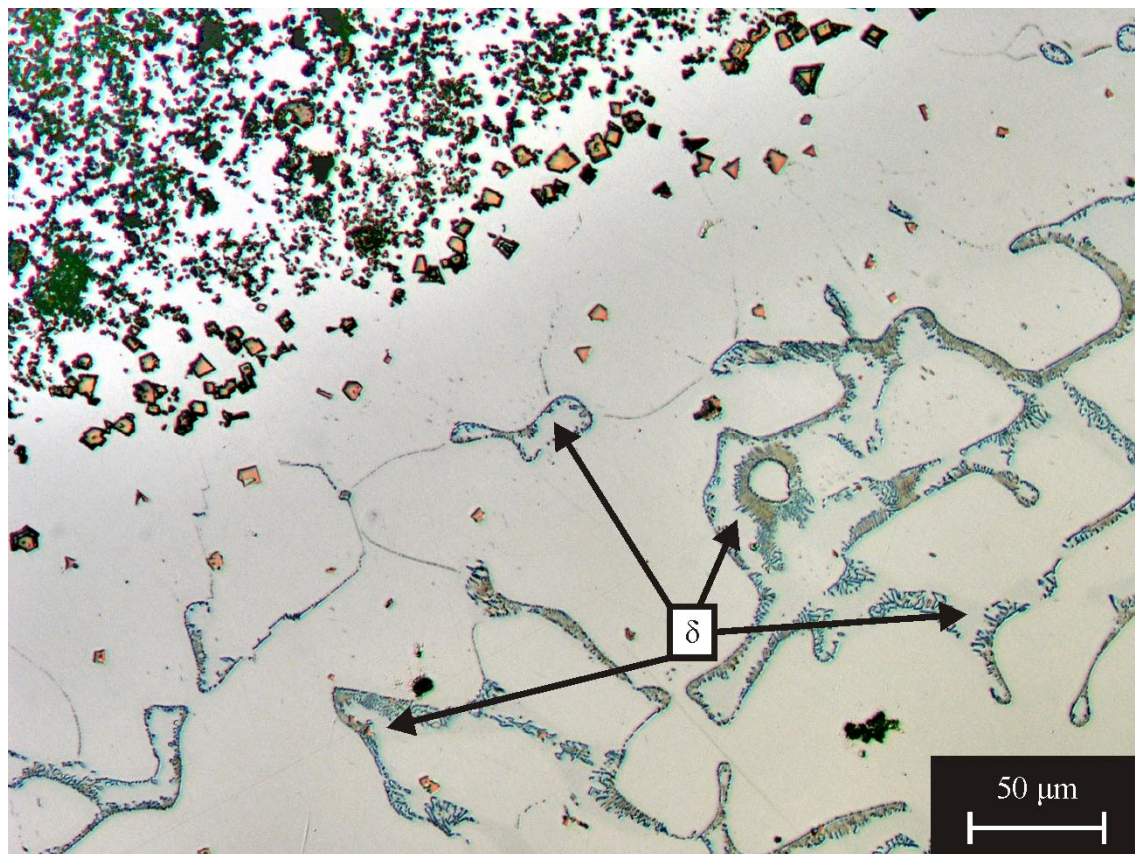
Kuva 6.28 Valukoenäytteen ST5R5 mikrorakennetta noin 7 mm etäisyydellä lujitekerroksesta 1120 °C lämpötilassa a) 10 ja b) 20 minuuttia liuotusheikutettuna.

Valukoenäytteen ST5R5 mikrorakenteessa havaittiin eroja karbidien hajaantumisen kehitymisessä vielä 60 ja 180 minuutin liuotusheikutusnäytteiden välillä lujitekerroksen läheisyydessä. Erot 20 minuutin ja 180 minuutin lämpökäsittelynäytteiden välillä eivät kuitenkaan olleet suuria, ja syvemmillä pohjamateriaalissa karbidit olivat hajaantuneet täysin jo 20 minuutissa. 20 minuutin lämpökäsittelyä voitiin pitää riittävänä niiden alueiden osalta, joissa lujitekerroksesta ei ollut huuhtoutunut paljon hiiltä pohjamateriaaliin.

Reaktiovalukoenäytteessä ST11R7 hiiltä oli päätynt pohjamateriaaliin hieman enemmän kuin näytteessä ST5R5. Näytteessä ST11R7 ferriittiä ei ollut muodostunut lujitekerrokseen, rajapintavyöhykkeelle eikä nitridivyöhykkeen läheiseen pohjamateriaaliin 180 minuutin referenssilämpökäsittelyssä. Karbidien hajaantuminen ei myöskään ollut edennyt pitkälle rajapinnan läheisyydessä.

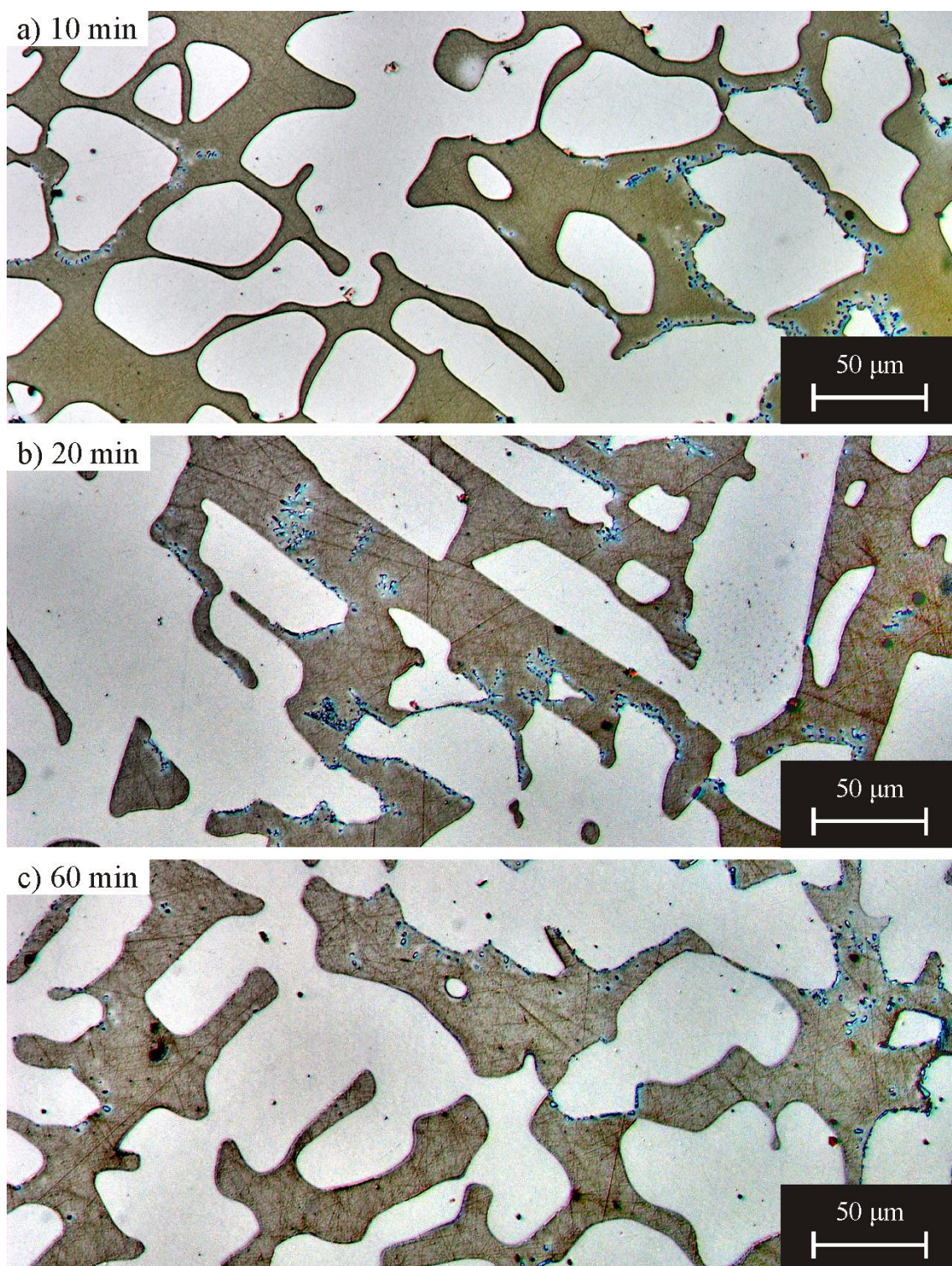
Rajapinnassa ja sen välittömässä läheisyydessä merkittävimmät erot 10, 20, 60 ja 180 minuutin liuotusheikutusten välillä olivat lamellimaisten karbidien määrän lievä vähentyminen ja neulasmaisten karbidierkaumien määrän kasvu lämpökäsittelyajan pidentyessä. Kuvassa 6.29 on esitetty rajapintaseudun mikrorakennetta 10 minuutin liuotusheikutuksen jälkeen. Ferriittiä oli muodostunut 10 minuutissa pieniä määriä eutektoidisen rakenteen hajaannuttua osittain. Referenssilämpökäsittelyssä ferriittiä ei ollut muodostunut juuri enempää, kuten havaitaan kuvasta 6.18. 10 ja 20 minuutin lämpökäsittelyiden välillä ei havaittu eroja rajapintaseudun mikrorakenteessa. Neulasmaisia

karbidierkaumia havaittiin pieniä määriä 60 minuutin liotushehkutusnäytteessä, ja 180 minuutissa niitä olisi muodostunut erittäin paljon. Karbidien hajaantumisen pääteltiin edenneen rajapintavyöhykkeen läheisyydessä erittäin hitaasti, mikä vastaa hyvin edellä esitettyjä tuloksia.



Kuva 6.29 Valukoenäytteen ST11R7 rajapintavyöhykettä 10 minuutin 1120 °C liotushehkutuksen jälkeen. Ferriitti erottuu austeniitista kuvassa melko huonosti.

Syvemmillä näytteen ST11R7 pohjamateriaalissa karbidien hajaantuminen oli edennyt varsin pitkälle jo 10 minuutissa, eikä lamellimaisia karbidierkaumia juuri havaittu. Kuvassa 6.30 on esitetty pohjamateriaalin mikrorakennetta 10, 20 ja 60 minuutin liotushehkutusten jälkeen 10 mm etäisyydellä lujitekerroksesta. Mikrorakenne oli tällä alueella hyvin samanlainen 10 ja 20 minuutin lämpökäsittelynäytteiden välillä, samoin kuin lujitekerroksen lähelläkin. 60 minuutin lämpökäsittelyssä karbidin määrä oli edelleen vähentynyt, eikä lamellimaista karbidia enää esiintynyt. 180 minuutin referenssikäsittelyssä karbidipitoisuus ei enää pienentynyt. Ferriitin määrässä ei havaittu eroja.



Kuva 6.30 Valukoenäytteen ST11R7 pohjamateriaalia noin 10 mm etäisyydellä lujitekerroksesta 1120 °C lämpötilassa a) 10, b) 20 ja c) 60 minuuttia liuotushehkutettuna.

10 minuutin liuotushehkutus 1120 °C lämpötilassa oli riittävä liuottamaan tutkituista pienikokoisista lämpökäsittelynäytteistä metallienväliset erkaumat mutta ei hajottamaan lamellaarista karbidia eikä sekundääristä austeniittia. 20 minuutin lämpökäsittely riitti liuottamaan karbidin pohjamateriaalin niukkahiilisiltä alueilta lähes täysin. Hieman runsahiilisemmillä alueilla 20 minuutissa sekundäärinen austeniitti hajaantui lähes täysin,

ja lamellimaiset karbidit hajaantuivat myös merkittävästi. Sen sijaan kaikkien runsashii-
lisimmillä alueilla karbidia esiintyi vielä 180 minuutin lämpökäsittelynkin jälkeen, eikä
kaikki eutektoidinen rakenne ollut hajaantunut.

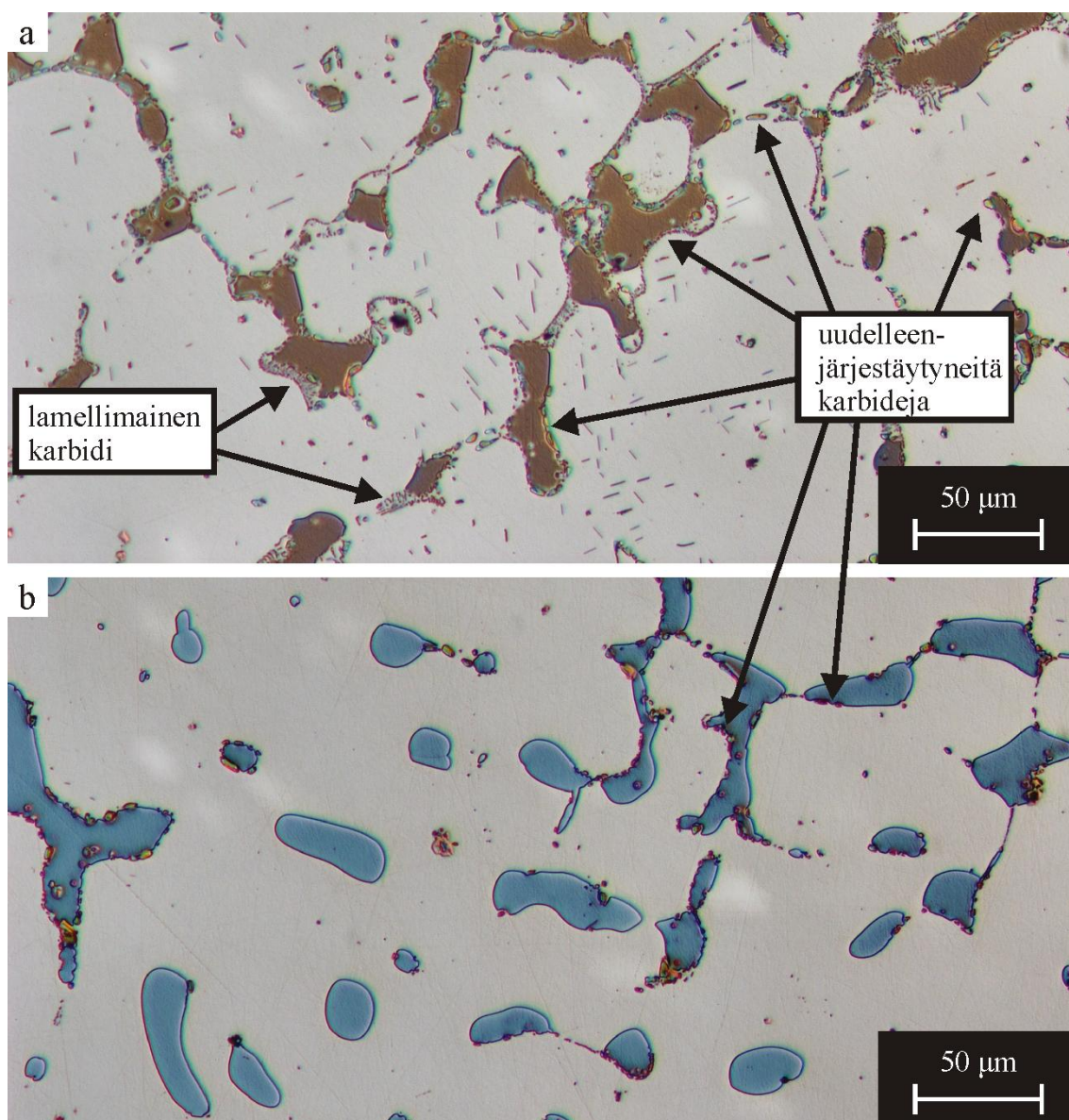
6.2.3 Liutushehkutuslämpötilan vaikutus mikrorakenteeseen

Liutushehkutuslämpötilan vaikutusta mikrorakenteeseen tutkittiin tekemällä reaktiova-
lukoenäytteelle ST16R3 180 minuutin liutushehkutus 1200 °C lämpötilassa vesisam-
mutuksella. Lämpökäsittelyparametrit olivat siis lämpötilaa lukuun ottamatta samat kuin
referenssilämpökäsittelyssä.

Lujitekerroksessa ei havaittu eroja 1200 °C ja 1120 °C lämpökäsittelyjen välillä.
Molemmissa tapauksissa lujitekerroksen metallimatriisi oli austeniittinen ja haitallisia
karbideja esiintyi runsaasti. Myös rajapintavyöhykkeet vastasivat läheisesti toisiaan.
Nitridivyöhykkeellä esiintyi molempien lämpökäsittelyiden jälkeen pienehköjä määriä
ferriittiä, ja siirryttäessä lujitekerroksen reunaan ferriitin määrä väheni olemattomaksi.
Myös 1200 °C liutushehkutuksessa suuret rajapintakarbidit olivat hajaantuneet osittain,
mutta oli vaikeaa arvioida, oliko korkeampi lämpötila vaikuttanut hajaantumisasteeseen.

Pohjamateriaalin mikrorakenteessa sen sijaan havaittiin merkittäviä eroja. Kuvassa
6.31.a on esitetty 1200 °C lämpötilassa liutushehkutetun näytteen mikrorakennetta
noin 0,5 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä. Vertaamalla näytettä referenssiliutus-
hehkutettuun saman reaktiovalukoenäytteen mikrorakenteeseen kuvassa 6.23.a havai-
taan, että 1200 °C liutushehkutus hajotti lamellimaisia karbidierkaumia huomattavasti
voimakkaammin ja vähensi neulasmaisten erkaumien määrää.

Kuvassa 6.31.b on esitetty mikrorakennetta syvemällä pohjamateriaalissa, noin 5
mm etäisyydellä lujitekerroksesta. Mikrorakenteessa ei esiinny lainkaan lamellimaisia
tai neulasmaisia karbideja. Referenssiliutushehkutetussa näytteessä samalla etäisyydel-
lä lujitekerroksesta esiintyi paljon karbidia niin uudelleenjärjestyneinä ja neulasmaisina
erkaumina kuin myös lamellimaisen rakenteen jääminä, kuten havaitaan kuvasta 6.23.b.
Karbidien korkeampi hajaantumisaste lisäsi austeniitin tilavuusosuutta 1200 °C lämpö-
käsittelyssä ferriitin kustannuksella, ja austeniitti muodosti yhtenäisemmän matriisin
johtuen sekä suuremmasta tilavuusosuudestaan että lamellimaisen karbidin täydellisestä
hajaantumisesta.



Kuva 6.31 1200 °C lämpötilassa liuotushehkutetun reaktiovalukoenäytteen ST16R3 mikrorakennetta KOH-liuoksella syövytettyinä a) noin 0,5 mm ja b) 5 mm etäisyydellä nitridivyöhykkeestä.

Referenssilämpökäsitellyn näytteen ST7R4 ja 1200 °C lämpötilassa käsitellyn näytteen ST16R3 karbidipitoisuuksien 5 mm etäisyydellä lujitekerroksesta havaittiin vastaavan hyvin toisiaan, mikä ilmenee selkeästi vertaamalla kuvia 6.31.b ja 6.21.b. Reaktiovalukoenäytteessä ST16R3 hiiltä oli päätynt pohjamateriaaliin huomattavasti enemmän kuin näytteessä ST7R4. Sen sijaan ferriitipitoisuus oli näytteessä ST16R3 huomattavasti pienempi. Korkeammalla liuotushehkutuslämpötilalla kyettiin siis liuotamaan suurempi määrä karbideja, mikä lisäsi austeniitipitoisuutta. Tyypillisissä, vähähiilisissä duplex-teräksissä liuotushehkutuslämpötilan nostaminen vaikuttaisi päinvastoin, kasvattaen ferriitin tilavuusosuutta [6]. Näytettä ST16R3 paremmin onnistuneissa valukoenäytteissä korkeammalla liuotushehkutuslämpötilalla olisi mahdollisesti voitu vähentää pohjamateriaalin karbidipitoisuutta erittäin vähäiseksi myös lujitekerroksen läheisyydessä.

6.2.4 Jäähdytysmenetelmän vaikutus mikrorakenteeseen

Lämpökäsittelyn jälkeisen jäähdytysmenetelmän vaikutusta mikrorakenteeseen tutkittiin vertailemalla valukoenäytteen ST16R3 veteen sammutettua referenssilämpökäsittelynäytettä ja huoneenlämmössä keraamialustalla jäähtynyttä näytettä keskenään. Ilmajäähdytteisen näytteen muut lämpökäsittelyparametrit olivat samat kuin referenssilämpökäsittelyssä. Vertailussa ei havaittu näytteiden välillä mitään eroja. Oletettiin, että ilmajäähdytyksessä saattaisi muodostua havaittava määrä σ -faasia. Johnsonin et al. [23] tutkimuksessa puhtaaseen valettuun duplex-laatuun CD3MN muodostui 0,5 til-% σ -faasia nopeimmillaan noin 50 minuutin isotermisessä pidossa noin 810 °C lämpötilassa. Lämpökäsittelykappaleet olivat suhteellisen pieniä, kuten havaitaan taulukosta 5.1. Tämän vuoksi on mahdollista, että metallienvälisiä erkaumia ei muodostunut lainkaan huolimatta ilmajäähdytyksestä. On kuitenkin mahdollista, että metallienvälisiä erkaumia ehti ydintyä, mutta niiden koko ei ehtinyt kasvaa havaittavan suuruiseksi.

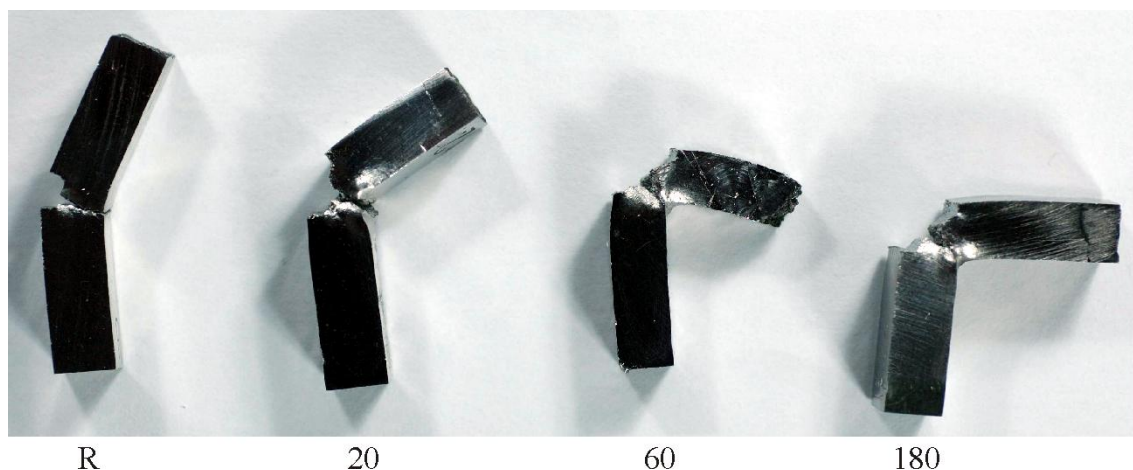
Ennako-oletuksena oli, että ilmajäähdytyksessä tapahtuisi vähintäänkin ferriitin hajaantumista uudelleen eutektoidisesti. Mikroskooppitarkasteluiden perusteella niin ei kuitenkaan ollut tapahtunut ainakaan havaittavissa määrin. Ilmajäähdytyksessä näytteessä esiintyi suurin piirtein vastaava määrä lamellimaista austeniittia sekä karbidia sen kaikissa esiintymismuodoissa kuin veteen sammutetussa näytteessä.

Ennen ilmajäähdytyskoetta pidettiin mahdollisena, että neulasmaiset, austeniittisisäiset karbidierkaumat olisivat muodostuneet vasta vesisammutuksena aikana, kun austeniitti olisi ylikyllästynyt hiilestä, jonka olisi tällöin täytynyt erkautua nopeasti erittäin lyhyen diffuusiomatkan päähän. Ilmajäähdytyksen jälkeinen runsas neulaspitoisuus kuitenkin osoitti tämän ajatuksen erheellisyyden.

6.3 Lämpökäsittelyiden vaikutus sitkeyteen

Alaluvussa 5.5 kuvattu sitkeyskoe suoritettiin valukoesarjan ST11R7 lämpökäsittelmättömälle ja 20, 60 ja 180 minuuttia 1120 °C lämpötilassa lämpökäsittellyille näytteille. Kuvassa 6.32 on esitetty taivutuskoenäytteet kokeen jälkeen. Valukoenäytteen ST11R7 eri lämpökäsittelyaikojen mikrorakennetta 10 mm etäisyydellä lujitekerroksesta, jolla etäisyydellä taivutuskoesauvojen loveukset sijaitsivat, esiteltiin luvun 6.2.2 kuvassa 6.30.

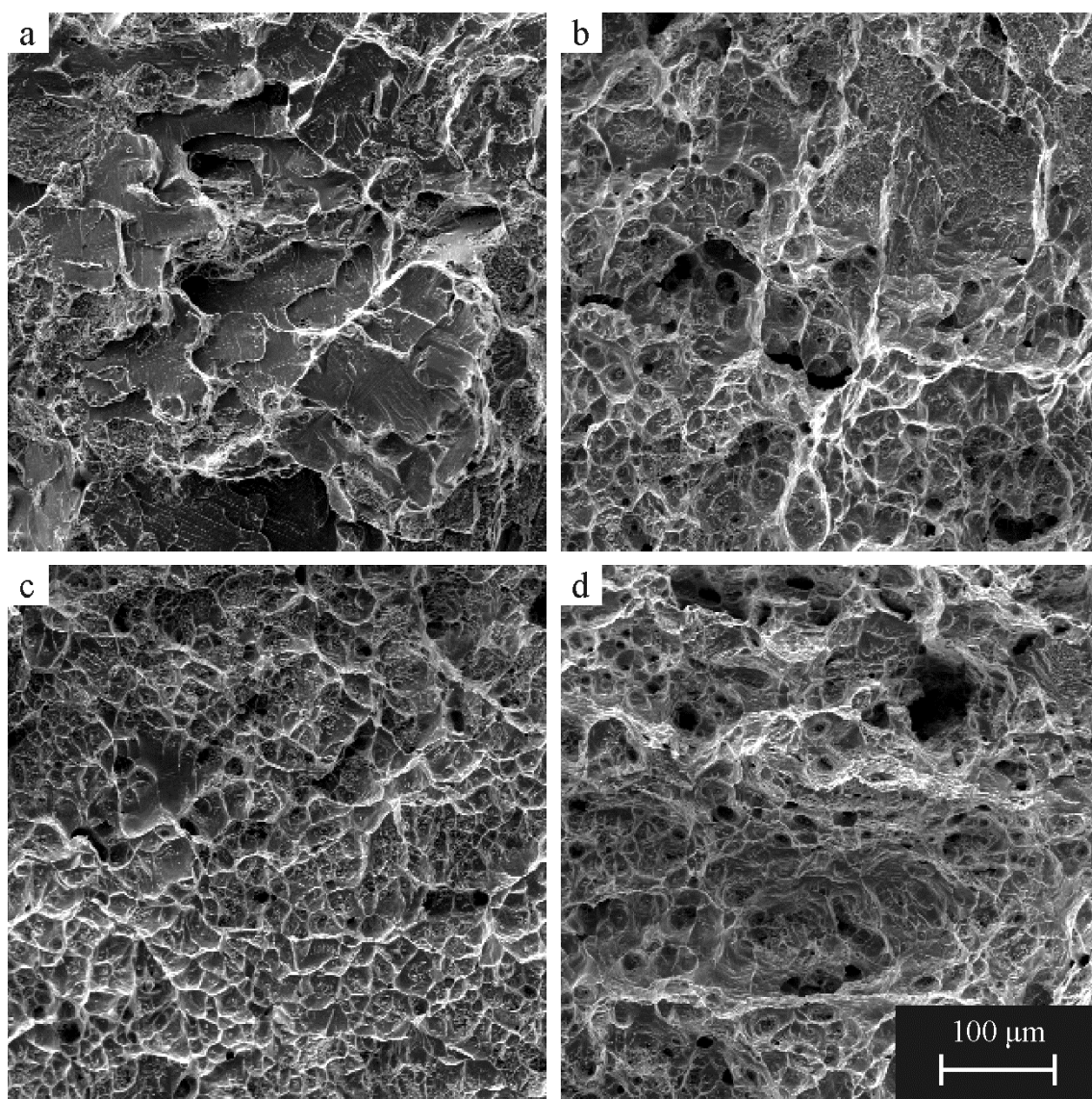
Lämpökäsittelemätön referenssinäyte taipui noin 30° ennen murtumistaan. 20 minuuttia lämpökäsitelty näyte taipui huomattavasti enemmän, noin 60° ennen kuin murtui kokonaan poikki. 60 minuuttia lämpökäsitelty näyte taipui yli 90°, eikä sitä saatu käytyllä menetelmällä murtumaan lopullisesti poikki. Lämpökäsittelemätön ja 20 minuuttia lämpökäsitelty näyte on asetettu kuvassa 6.32 suurin piirtein katkeamiskulmaa vastaaviin asentoihin. 180 minuuttia lämpökäsitelty näyte käyttäytyi samalla tavoin kuin 60 minuutin näyte. 60 ja 180 minuutin hehkutuksilla saavutettiin hyvä sitkeys.



Kuva 6.32 Taivutuskoe­näytteet kokeen jälkeen. Lämpökäsittämätön näyte R ja 20 minuuttia lämpökäsittelyssä ollut näyte katkesivat poikki, ja ne on esitetty lopullisia murtumiskulmia vastaavissa asennoissa. 60 ja 180 minuuttia hehkutettuja näytteitä ei saatu poikki.

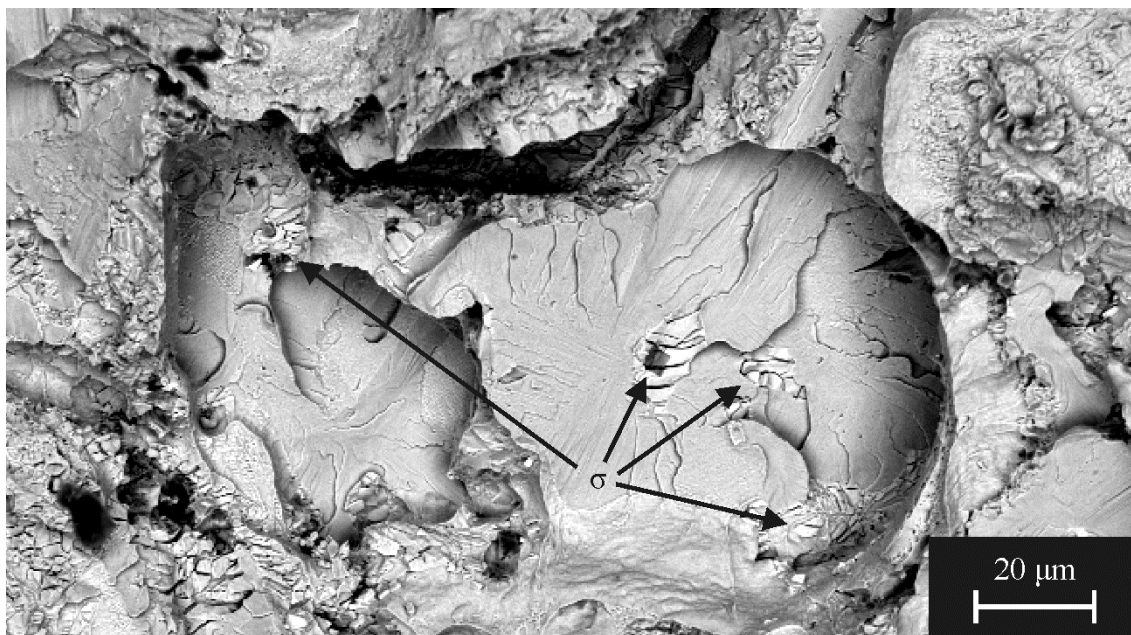
Taivutuskoe­näytteiden murtopintoja tarkasteltiin elektronimikroskoopilla. Kuvassa 6.33 on esitetty kaikkien taivutuskoe­näytteiden murtopintoja, joista havaitaan, että lämpökäsittelyajan kasvaessa murtumistyyppi on kehittynyt sitkeämpään muotoon. Lämpökäsittämättömän taivutuskoesauvan murtopinnat olivat pääosin haurasta tyyppiä, kun taas pisimpään lämpökäsittelyssä näytteessä murtuminen oli edennyt mikro-onkaloiden muodostumisena. Jo 20 minuutin lämpökäsittely on vaikuttanut murtumismekanismiin merkittävästi.

Kuvasta 6.30 havaittiin edellä, että valukoe­näytteen ST11R7 20 minuutin lämpökäsittelyssä metallienväliset yhdisteet olivat hajaantuneet täysin ja karbidien hajaantuminen oli edennyt varsin pitkälle, mutta lamellimaisia karbideja ja tiheitä karbidirykelmiä esiintyi vielä joissain määrin. Sen sijaan 60 ja 180 minuutin näytteissä lamellimaiset karbidit olivat hajaantuneet täysin, mutta uudelleenjärjestyneitä karbideja havaittiin pieniä määriä. 60 ja 180 minuutin lämpökäsittelynäytteiden mikrorakenteiden välillä ei havaittu merkittäviä eroja. Ferriitin määrässä ei havaittu merkittäviä muutoksia 20 ja 180 minuutin lämpökäsittelyiden välillä, minkä perusteella pääteltiin, että karbidierkaumien hajaantuminen tai uudelleenjärjestyminen oli pääsyy sitkeyden paranemiseen 60 ja 180 minuutin lämpökäsittelyissä suhteessa 20 minuutin käsittelyyn.



Kuva 6.33 Elektronimikroskoopilla otettu SE-kuvia sitkeyskoenäytteiden murtopinnoista. a) Lämpökäsittelemätön sekä b) 20 minuuttia, c) 60 minuuttia ja d) 180 minuuttia 1120 °C lämpötilassa hehkutetut näytteet.

Lämpökäsittelemättömän näytteen ferriitistä merkittävä osa oli hajaantunut eutektoidisesti. Taivutuskoesauvan murtopinnassa havaittiin runsaasti sekä metallienvälisiä erkaumia että eutektoidista karbidi-austeniittirakennetta. Kuvassa 6.34 on esitetty murtopintaa, jossa laakeilla, metallisilla murtoalueilla esiintyy metallienvälisiä erkaumia. Kuvassa esiintyvien epätasaisten, röpelömaisten alueiden pääteltiin muodostuneen eutektoidisesta rakenteesta, jota valutilaisessa näytteessä esiintyi runsaasti.



Kuva 6.34 Elektronimikroskoopilla otettu BSE-kuva lämpökäsittelemättömän taivutuskoe­näytteen murtopinnasta. Haurasmurtumien yhteydessä esiintyi runsaasti σ -faasia.

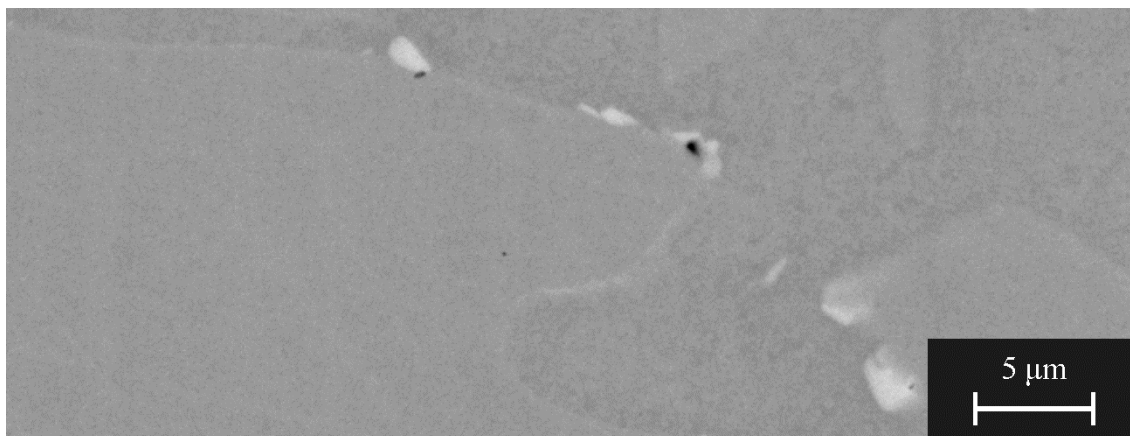
Sitkeyskokeen perusteella ei voitu suoraan päätellä, kuinka σ -faasin hajaantuminen vaikutti lujuuteen, koska 20 minuutissa myös karbidien hajaantuminen eteni pitkälle. Lohkomurtumien muodostumisen havaittiin kuitenkin liittyvän selkeästi σ -faasin esiintymiseen. 20 minuuttia liuotushehkutetussakin taivutuskoe­näytteessä esiintyi lohkomurtumien kaltaisia laajoja tasaisia alueita, mutta niiden pinnalla esiintyi pienimuotoista mikro-onkaloitumista. Havainnot täsmäävät hyvin luvussa 2.2.2 esitettyihin Wangin et al. [35] tuloksiin. Kuvassa 2.11 on esitetty liuotushehkutetun ja 700 °C lämpötilassa σ -faasille altistetun matalaseosteisen duplex-teräksen Z3CN20.09M iskusitkeys­kokeiden murtopintoja, joista havaittiin, että σ -faasiton sauva oli murtunut mikro-onkaloitumisen seurauksena, kun taas altistuslämpökäsittely on lisännyt lohkomurtumisen osuutta ajan ja edelleen σ -faasipitoisuuden funktiona. Tutkimuksessa käytettiin erittäin pitkiä altistusaikoja, mutta myös materiaalin koostumus poikkesi tässä työssä tutkitusta.

Karbidien hajaantumisen havaittiin myös vaikuttavan merkittävästi sitkeyteen vertaamalla 20 minuutin lämpökäsittelynäytteen murtopintaa 60 ja 180 minuutin näytteisiin. Vaikka 60 ja 180 minuutin liuotushehkutusnäytteissäkin mikrorakenteessa esiintyi vielä pieni määrä karbidia, ne käyttäytyivät taivutuskokeen perusteella erittäin sitkeästi, koska lamellimaiset karbidit olivat hajaantuneet täysin osittain liukenemisen ja osittain uudelleenjärjestymisen kautta.

6.4 Lämpökäsittelyiden vaikutus korroosionkestävyyteen

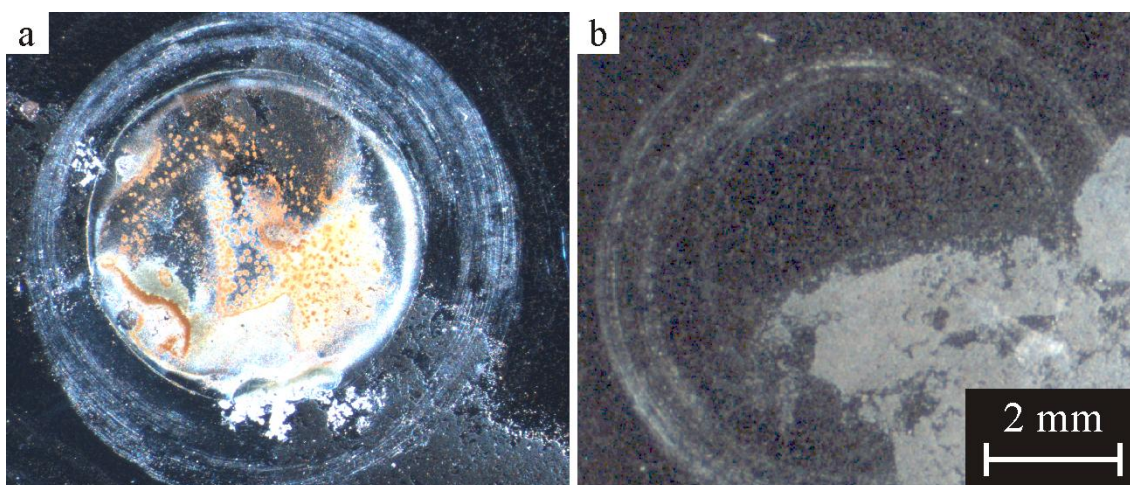
Lämpökäsittelyiden vaikutusta näytteiden korroosionkestävyyteen natriumkloridiliuoksessa testattiin alaluvussa 5.6 kuvatulla koemenetelmällä reaktiovalukoe­näytteillä ST16R1 ja ST16R3 sekä puhtaasta duplex-teräksestä valmistetulla valukoe­näytteellä ST7R8.

Referenssivalussa ST7R8 ei havaittu varmoja korroosion merkkejä ennen tai jälkeen lämpökäsittelyn. Ainoat mahdolliset merkit korroosiosta olivat alle mikrometrin kokoiset tummat alueet metallienvälisten erkaumien yhteydessä, joita esiintyy kuvassa 6.35. Pilkut voivat olla pieniä pistekorroosion alkukohtia, mutta niiden pienuudesta johtuen, niitä ei voitu tutkia tarkemmin. Lämpökäsitellyssä referenssivalussa ei havaittu korroosion merkkejä.



Kuva 6.35 BSE-kuva referenssivalukoenäytteen ST7R8 mikrorakenteesta valutilaisena korroosiokokeen jälkeen. Pienet mustat pilkut metallienvälisten erkaumien yhteydessä ovat mahdollisesti seurausta korroosiokokeesta.

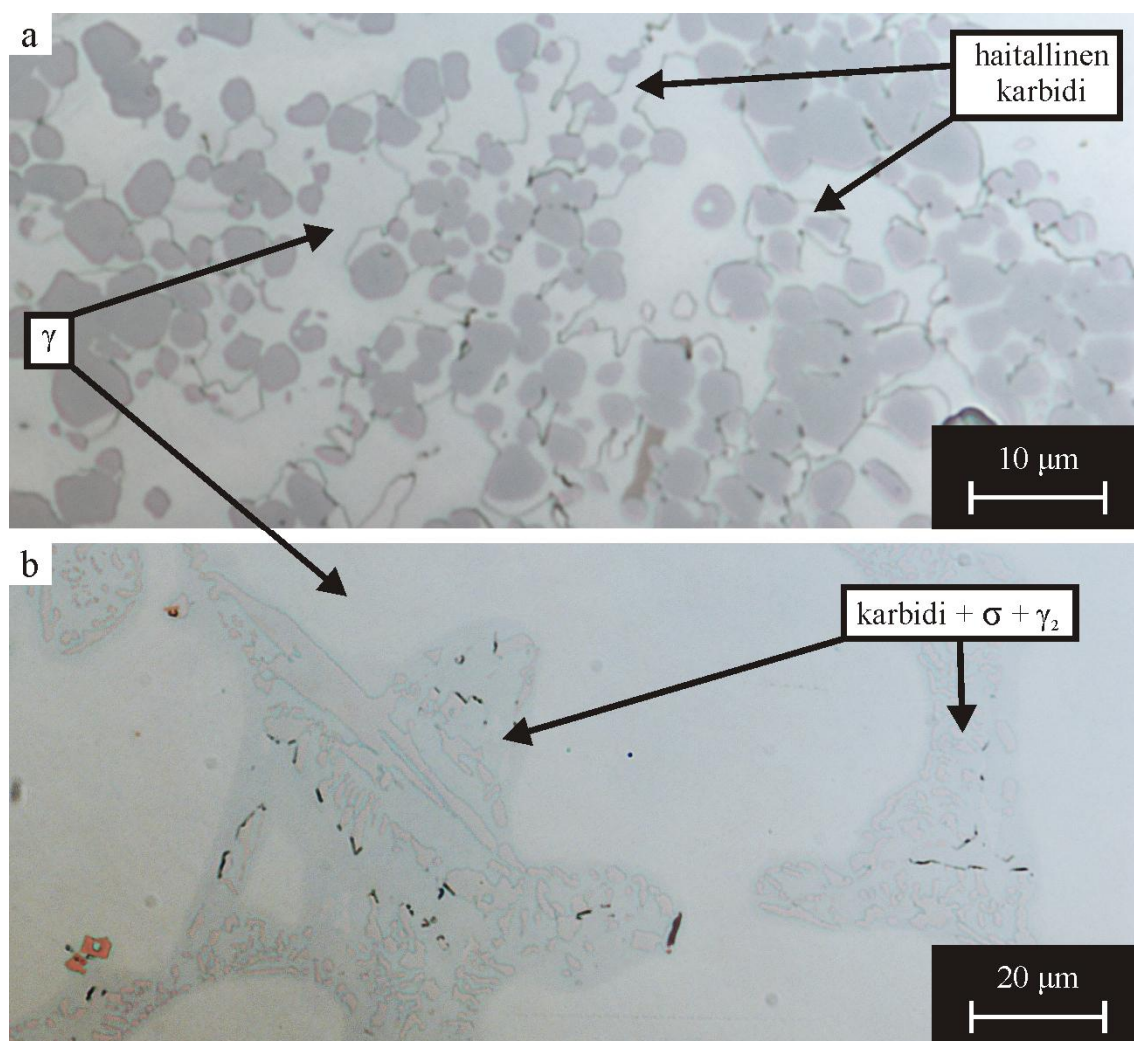
Lämpökäsittelmättömiin reaktiovalukoenäytteisiin muodostui korroosiokokeessa makroskooppisesti havaittavaa korroosiotuotetta sekä lujitekerrokseen että pohjamateriaaliin. Kuvassa 6.36.a on esitetty makrokuva reaktiovalukoenäytteen lämpökäsittelmättömästä poikkileikkeestä välittömästi korroosiokokeen jälkeen. Korroosiotuotetta esiintyi erityisesti lujitekerroksessa olevien suurten huokosten läheisyydessä. Lämpökäsittelyihin näytteisiin ei puolestaan muodostunut juurikaan silmännähtävää korroosiotuotetta, kuten havaitaan kuvasta 6.36.



Kuva 6.36 Makrokuvat valukoenäytteen ST16R1 poikkileikkeiden korroosiokoepinnoista a) ennen ja b) jälkeen lämpökäsittelyn. Rengasmaisen jälki korroosiokoealueen ympärillä muodostui o-renkaan voiteluainejäämistä.

Mikroskooppitarkasteluissa havaittiin, että natriumkloridiliuos oli aiheuttanut korroosion merkkejä kaikkiin lämpökäsittelmättömiin reaktiokoealuihin. Lujitekerroksessa korroosio esiintyi austeniitin ja haitallisten karbidien välisten faasirajojen lievänä syöpymisenä, kuten havaitaan kuvasta 6.37.a. Samanlainen ilmiö esiintyi lujitekerroksen ja pohjamateriaalin välisellä nitridivyöhykkeellä.

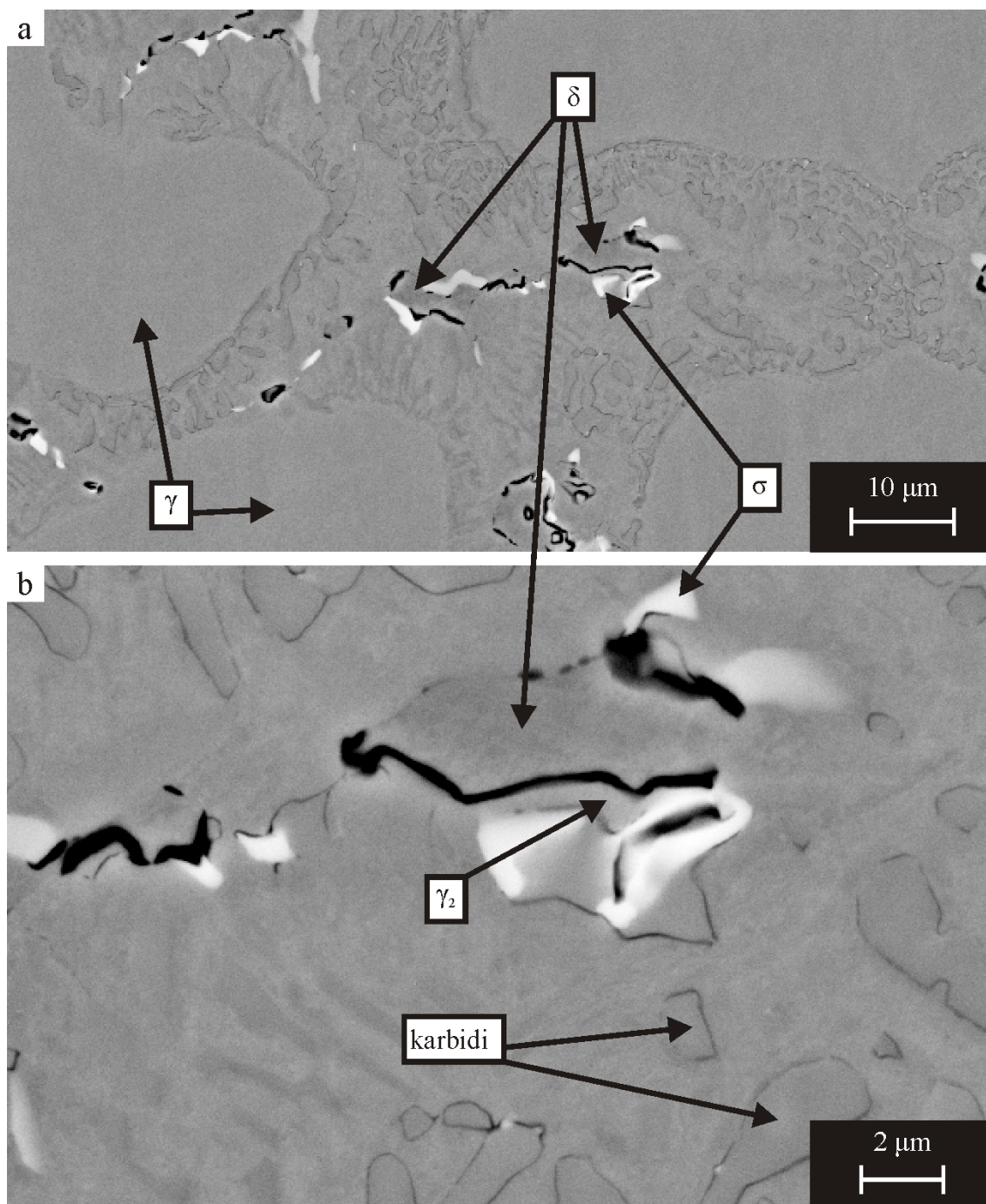
Pohjamateriaalissa korroosio esiintyi lähinnä korroosiokoealueen reunamilla, joihin on muodostunut happikonsentraatio. Näillä alueilla eutektoidisesti hajaantuneisiin kohtiin muodostui pistesyöpymiä, kuten havaitaan kuvasta 6.37.b. Optisen mikroskopian perusteella nämä pistesyöpymät vaikuttivat muodostuneen sekundäärisen austeniitin ja haitallisten faasien välisille rajoille eutektoidisten alueiden sisäosiin.



Kuva 6.37 Korroosion aiheuttamia syöpymiä valutilaisessa reaktiovalukoenäytteessä ST16R1. a) Lujitekerroksessa austeniitin ja haitallisen karbidin välinen raja on syöpynyt. b) Pohjamateriaalissa eutektoidisesti hajaantuneessa rakenteessa on pistesyöpymiä.

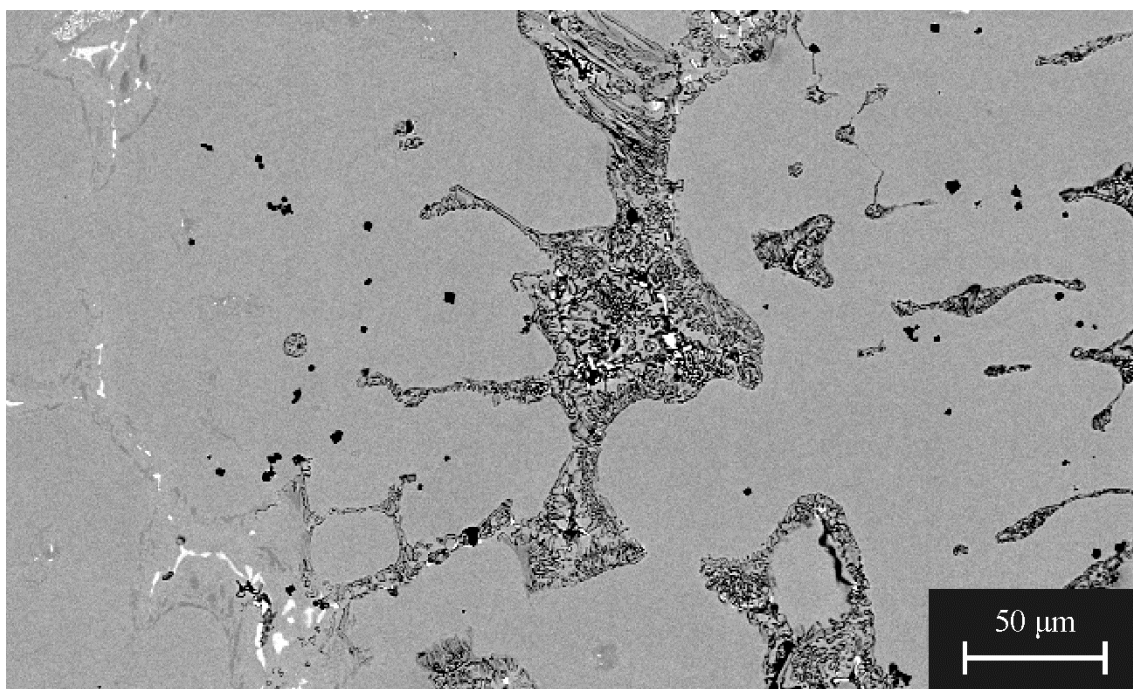
Valutilaisen pohjamateriaalin elektronimikroskooppitarkastelu paljasti, että voimakain korroosio kohdistui eutektoidisesti hajaantuneiden alueiden ytimissä säilyneiden ferriittijäämien faasirajoille, joissa metallienväliset faasit ovat heikentäneet seosainepi-

toisuutta voimakkaimmin, kuten havaitaan kuvasta 6.38.a. Todennäköisesti syöpynyt faasi on ollut sekundääristä austeniittia, jonka oletettiin olevan seosaineiltaan köyhyneempää kuin ferriittijäämien. Lisäksi kuvasta 6.38.b havaitaan, että heikompaa korroosiota esiintyi austeniitin ja haitallisten karbidien välisillä rajoilla samaan tapaan kuin lujitekerroksessa.



Kuva 6.38 BSE-kuvia lämpökäsittelmättömän reaktiovalukoenäytteen ST16R3 pohjamateriaalin mikrorakenteesta korroosiokokeen jälkeen. a) Yleiskuva, jossa havaitaan voimakasta korroosiota ferriittijäämissä eutektoidisesti hajaantuneen alueen keskellä. b) Yksityiskohta, jossa havaitaan lisäksi paikoitellen lievää korroosiota sekundäärisen austeniitin ja haitallisen karbidin välisillä rajoilla.

Näytteen ST16R1 pohjamateriaalikappaletta tarkasteltiin välittömästi korroosiokokeen tehdyn tutkimuksen lisäksi noin kuukausi korroosiokokeen jälkeen. Näytteestä hiottiin ja kiillotettiin pois ohut kerros, jonka alta paljastui voimakkaasti syöpyneitä alueita pohjamateriaalissa. Kuvasta 6.39 havaitaan, että eutektoidisesti hajaantuneet alueet ovat korrodoituneet voimakkaasti. Alkuperäisen korroosiokoepinnan alle korroosion seurauksena päässyt suolavesi oli konsentroitu ja aiheuttanut pinnan alla sekundäärisen austeniitin liukenemista haitallisten karbidien läheisyydessä.



Kuva 6.39 BSE-kuva valutilaisessa näytteessä ST16R1 pohjamateriaalissa pitkäaikaan korroosioaltistuskokeen jälkeen esiintyneestä selektiivisestä korroosiosta.

Lämpökäsittelyjen reaktiovalukoenäytteiden mikroskooppitarkastelussa ei havaittu merkkejä korroosiosta siitä huolimatta, että niissä esiintyi runsaasti haitallisia karbideja. Lämpökäsittelyjen korroosiokoenäytteiden ST16R1 ja ST16R3 pinnoista hiottiin noin kuukausi korroosiokokeen jälkeen ohut kerros. Koepinnan alla ei havaittu merkkejä korroosiosta.

Korroosiokokeiden perusteella voidaan päätellä, että lämpökäsittely parantaa materiaalin korroosionkestävyyttä suolavedessä merkittävästi. Ilmeisesti sekä ferriitin että austeniitin seosainepitoisuus oli palautunut lämpökäsittelyssä riittäväksi ehkäisemään korroosion jopa haitallisten karbidien välittömässä läheisyydessä. Reaktiovalukoenäytteet ST16R1 ja ST16R3 olivat erittäin runsaskarbidisia. Voidaan olettaa, että vähempi karbidisissa valukoenäytteissä ei esiintyisi korroosiota yli 20 minuutin lämpökäsittelyn jälkeen. 10 minuutin lämpökäsittelynäytteissä esiintyi kuitenkin vielä sekundääristä austeniittia, minkä vuoksi ne voivat olla alttiimpia korroosiolle kuin pidempään hehkutetut näytteet. Johtuen karbidierkaumajäämistä tutkitut näytteet ovat mitä todennäköisimmin alttiimpia korroosiolle ankarissa olosuhteissa kuin puhdas duplex-teräs ASTM A 890 4A.

7 YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin reaktiovalumenetelmällä valettavasta duplex-teräksestä ASTM A 890 4A ja reaktiivisesta lujitevalmisteesta valettuja metallimatriisikomposiitteja, joihin muodostui (Ti-Mo)C-partikkeleilla lujitettu pintakerros. Valukappaleisiin muodostui myös haitallista, duplex-teräksen seosaineita sitovaa karbidia sekä lujitekerrokseen että pohjamateriaaliin. Haitalliset karbidit, kuten $M_{23}C_6$ ja M_7C_3 , heikentävät materiaalin sitkeyttä ja korroosionkestävyyttä. Lisäksi pohjamateriaalissa esiintyi ferriitin eutektoidisen hajaantumisen seurauksena muodostuvia σ - ja χ -faasierkaumia, jotka muodostuvat hitaan jäähtymisen aikana noin 600 – 1000 °C lämpötiloissa, ja heikentävät materiaalin sitkeyttä ja korroosionkestävyyttä samoin kuin haitalliset karbidit.

Lujitekerroksessa haitallinen karbidi muodosti pääasiassa massiivisia erkaumia hiilen ja sideaineteräksen seosaineiden sitoutuessa toisiinsa. Lujitevalmisteesta päätyi hiiltä myös pohjamateriaaliin joko valunaikaisen huuhtoutumisen tai kiinteän tilan diffuusion seurauksena. Useimmissa tapauksissa lujitekerroksen vaihtelevasta paksuudesta voitiin päätellä, että lujitevalmistetta oli huuhtoutunut valusulaan. Huuhtoutumisen seurauksena pohjamateriaaliin oli päätnyt suuri määrä hiiltä, jolloin lujitekerroksen läheisyydessä pohjamateriaalissa esiintyi ferriitin sijasta haitallisen karbidien ja sekundäärisen austeniitin muodostamaa lamellimaista rakennetta. Yhdessä tutkituista valukoenäytteistä esiintyi paikoitellen alueita, joista lujitevalmistetta ei ollut huuhtoutunut valuun ilmeisesti laisinkaan, jolloin karbidipitoisuus pohjamateriaalissa oli jäänyt suhteellisen vähäiseksi. Myös titaania oli diffuntoitunut tai liuennut valumateriaaliin, mutta se oli sitoutunut duplex-teräksen sisältämään tyypeen nitrideinä eikä voinut näin ollen sitoa hiiltä itseensä.

Haitallisten faasien poistamiseksi materiaalista tutkittiin liuotushehkutusajan ja lämpötilan sekä jäähdytysmenetelmän vaikutusta mikrorakenteeseen. 20 minuutin liuotushehkutus 1120 °C lämpötilassa vesijäähdytyksellä tuotti suhteellisen tyydyttävän lopputuloksen alueilla, joissa lujitevalmistetta ei ollut huuhtoutunut valumateriaaliin. Näilläkin alueilla karbidierkaumien uudelleenjärjestyminen oli kuitenkin edennyt rajapintavyöhykkeen läheisyydessä vielä 60 ja 180 minuutin lämpökäsittelyiden välillä. Sen sijaan syvemmällä pohjamateriaalissa karbidit olivat hajaantuneet lähes täysin 20 minuutissa. Runsashiilisemmilla alueilla, joissa lujitevalmistetta oli huuhtoutunut valusulaan, tyydyttävä karbidien hajaantumisen vaihe saavutettiin syvemmällä materiaalissa vasta 60 minuutissa. Rajapinta-alueella karbidierkaumat eivät hajaantuneet tyydyttävissä määrin edes 180 minuutissa. Näytteissä, joissa huuhtoutuminen oli ollut erittäin voimakasta, karbidien tyydyttävää hajaantumisasastetta ei voitu saavuttaa 1120 °C liuotushehkutuksella edes syvällä pohjamateriaalissa.

Suhteellisen runsashiiliselle valukoenäytteelle suoritettussa taivutuskokeessa havaittiin sitkeyden paranevan lämpökäsittelyajan funktiona. Vielä 60 ja 180 minuuttia 1120 °C lämpötilassa liuotushehkutettujen näytteiden murtopinnoissa havaittiin eroja, joiden pääteltiin liittyneen karbidin uudelleenjärjestymisen etenemiseen. Käytetty taivutuskoemenetelmä oli epätarkka, eikä sen perusteella olisi pystytty havaitsemaan eroja näytteiden taipuvuudessa 60 ja 180 minuutin lämpökäsittelyjen välillä. Sitkeyskokeet tulisi mahdollisissa jatkotutkimuksissa suorittaa standardoidusti.

Liuotushehkutuslämpötilan nostaminen 1200 °C lämpötilaan lisäsi haitallisen karbidin liukenemista runsaskarbidisessa pohjamateriaalissa merkittävästi. Teräksen hiilipitoisuuden kasvun vuoksi karbidit hajaantuivat kuitenkin austeniitiksi, koska hiili on voimakas austeniitinmuodostaja. Tämän vuoksi ferriitin määrä ei kasvanut suhteessa 1120 °C lämpötilassa saavutettuun tilavuusosuuteen. Vähähiilisissä näytteissä ferriitin tilavuusosuus olisi todennäköisesti kasvanut 1200 °C liuoshehkutuslämpötilassa huomattavasti suhteessa 1120 °C lämpötilassa saavutettuun tilavuussuhteeseen.

Ilmajäähdytyksen käytön ei havaittu aiheuttavan muutoksia mikrorakenteeseen suhteessa veteen sammutettuun näytteeseen. Ilmasammutusnäytteessä ei havaittu σ -faasia, minkä pääteltiin johtuvan siitä, että näytekappaleet olivat pienikokoisia ja jäähtyivät suhteellisen nopeasti huoneenlämmössä. Todellisen kokoisten valutuotteiden ilmajäähdytys johtaisi mahdollisesti metallienvälisen faasian muodostumiseen.

Suolavesialtistuskokeissa valutilaisissa näytteissä havaittiin korroosiota sekä lujitetta pohjamateriaalikerroksissa. Molemmissa kerroksissa havaittiin austeniittimatriisiin ja haitallisten karbidierkaumien välisten rajojen syöpyneen lievästi. Lisäksi pohjamateriaalissa tapahtui voimakkaampaa korroosiota sekundäärisessä austeniitissa σ -faasierkaumien välittömässä läheisyydessä. 180 minuuttia 1120 °C tai 1200 °C lämpötiloissa liuotushehkutetuissa näytteissä korroosion merkkejä ei havaittu. Tässä työssä suoritettujen korroosiokokeiden perusteella ei pidä tehdä pitkälle vietyjä johtopäätöksiä tutkittujen näytteiden korroosiokestävyydestä. Mahdollisissa jatkotutkimuksissa suositellaan käyttämään esimerkiksi CPT-arvon määrittämistä eri liuotushehkutusaikojen ja -lämpötilojen funktiona.

Tutkittujen näytteiden mikrorakennetta ja ominaisuuksia pystyttiin parantamaan huomattavasti liuotushehkutuksella. Hyvän sitkeyden ja erityisesti korroosiokestävyyden saavuttamiseksi haitalliset karbidierkaumat olisi kuitenkin saatava hajaantumaan materiaalista kokonaan. Liuotushehkutus on välttämätön osa titaanikarbidilujitteisten duplex-teräsmatriisikomposiittien valmistusprosessia, mutta mahdollisessa jatkotutkimuksessa on kiinnitettävä enemmän huomiota valusuunnitteluun, jolla on merkittävä vaikutus valukappaleen mikrorakenteeseen valutilaisena.

Tämän tutkimustyön luotettavuutta heikensi merkittävästi epätasalaatuinen näyteaineisto. Mahdollisessa jatkotutkimuksessa ensinnäkin valukokeet tulee jakaa kahteen ryhmään; korkealaatuisten laboratoriotutkimusnäytteiden ja teollisen tuotannon mahdollisuuksia kartoittavien valujen valmistaminen täytyy toteuttaa erillään, koska tässä työssä käytetty näytemateriaali ei palvellut kumpaakaan tutkimussuuntaa hyvin. Molemmis-

sa tutkimussuunnissa tulisi kuitenkin pyrkiä tuottamaan näytteitä, joissa lujitevalmisteen huuhtoutuminen valusulaan olisi mahdollisimman vähäistä.

Vaikka lujitevalmisteen huuhtoutumisen ehkäisemiseksi keksittäisiinkin keino, hiilen diffuusio tulee ottaa huomioon side-aineen ja pohjamateriaalin valinnassa. Typettömien teräsräaka-aineiden käytöllä voitaisiin todennäköisesti ehkäistä haitallisten karbidierkaumien muodostumista. Typetön sideaine ehkäisisi nitridien muodostumista lujitekerroksessa, mikä vähentäisi vapaan hiilen määrää ja edelleen ehkäisisi sekä haitallisten karbidierkaumien muodostumista lujitekerrokseen että hiilen diffuusiota pohjamateriaaliin. Typetön pohjamateriaali ehkäisisi samoin nitridien muodostumista rajapintaan ja pohjamateriaaliin. Tällöin titaania pääsisi diffundoitumaan syvemmälle pohjamateriaaliin, jossa se sitoisi diffundoitunutta hiiltä itseensä.

Haitallisen karbidin muodostumista voitaisiin ehkäistä myös säätelemällä titaanin määrää sekä lujitevalmistuksessa että pohjamateriaalissa. Lujitevalmistuksessa titaanin ja hiilen ainemääräsuhdetta kasvattamalla vapaa hiilen määrä vähenisi. Stabiloimalla pohjamateriaalia runsaalla titaaniseostuksella voitaisiin sekä ehkäistä haitallisten karbidierkaumien muodostumista että tuottaa FG-rakenne, jossa hiilen huuhtoutuminen tai diffuusio johtaisi lujitepartikkelipitoisuuden tasaiseen pienenemiseen.

Hyödyntämällä typettämiä tai vähätyppisiä, titaanilla runsaasti stabiloituja korroosionkestäviä teräsräaka-aineita, alihiillistä lujitevalmistetta ja liuotushehketusta voisi olla mahdollista valmistaa mikrorakenteeltaan erittäin puhtaita titaanikarbidilujitteisia metallimatriisikomposiitteja.

LÄHTEET

- [1] SFS-EN 10020. Teräslajien määritelmät ja luokittelu. Helsinki 2000, Suomen standardisoimisliitto. 15 s.
- [2] SFS-EN 10088-1. Ruostumattomat teräkset. Osa 1: Ruostumattomien terästen luettelo. Helsinki 2005. Suomen standardisoimisliitto. 53 s.
- [3] Parr, J. & Hanson, A. An Introduction to Stainless Steel. 2nd edition. USA 1971, the American Society for Metals. 147 p.
- [4] Gedge, G. Structural uses of stainless steel - buildings and civil engineering. Journal of Constructional Steel Research 64(2008)11, p 1194-1198.
- [5] Low-Nickel and Nickel-free Stainless Steels - esite [pdf]. Outokumpu. [viitattu 20.1.2012] Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/42399.epibrw>
- [6] Bhadeshia, H. & Honeycombe, R. Steels – Microstructure and properties. Third edition. Great Britain, 2006, Butterworth-Heinemann. 344 p.
- [7] Hoffmeister, H. & Mundt, R. Untersuchungen zum Einfluss des Kohlenstoffs und des Stickstoffs auf die δ - γ -Umwandlung ferritisch-austenitischer Chrom-Nickel-Stähle. Arch. Eisenhüttenwes 52(1981), pp. 159-164.
- [8] Pohl, M., Storz, O., & Glogowski, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials Characterization. 58(2007)1, pp 65-71.
- [9] Talbot, T. & Talbot, J. Corrosion Science and Technology. USA CRC Press, 1997. 552 p.
- [10] Sourmail, T. & Bhadeshia, H. Stainless Steels [WWW] University of Cambridge. [viitattu 7.3.2007] Saatavilla: http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2005/Stainless_steels/stainless.html
- [11] Padilha, A. & Plaut, R. Phase Transformation and Microstructure. Chapter 3 in: Alvarez-Armas, I & Degallaix-Moreuil, S. Duplex Stainless Steels. UK 2009, ISTE Ltd. pp. 115-139.
- [12] Gunn, R. (ed.) Duplex Stainless Steels, Microstructure, Properties and Applications, Cambridge 1997, Abington publishings. 204 p.
- [13] Schweitzer, P. Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metal. Boca Raton 2006, CRC Press. 752 p.
- [14] SFS-EN 10283. Korroosionkestävät valuteräkset. Helsinki 1999, Suomen standardisoimisliitto. 19 s.
- [15] Songqing, W., Lundin, C. & Batten, G. Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments. Volume 1 of final report for project Behavior of Duplex Stainless Steel Castings. 2005. Materials Science and Engineering. The University of Tennessee.

- [16] Lee, K., Cho, H. & Choi, D. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds* 285(1999), pp. 156-161.
- [17] Charles, J. Super duplex Stainless Steels: Structure and Properties. Proceedings of the Duplex Stainless Steels '91 International Conference, Beaune Bourgogne, France, October 28-30, 1991. 1991, Cedex: Editions de Physique.
- [18] Lo, K., Shek, C. & Lai, J. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R* 65(2009)4-6, pp. 39-104.
- [19] Kim, Y-J., Ugurlu, O., Jiang, C., Gleeson, B. & Chumbley, S. Microstructural Evolution of Secondary Phases in the Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN. *Metallurgical and Materials Transactions A* 38A(2007), pp. 203-211.
- [20] Colombier, L. & Hochmann, J. Stainless and heat resisting steels. 2nd ed. London 1967, Edvard Arnold Publishers Ltd. 545 p.
- [21] Restrepo Garcés, G., Le Coze, J., Garin, J. & Mannheim, R. σ -phase precipitation in two heat-resistant steels – influence of carbides and microstructure. *Scripta Materialia* 50(2004)5, pp. 651-654.
- [22] Kajimura, H., Ogawa, K. & Nagano, H. Effects of α/γ phase ration and N addition on the corrosion resistance of Si-Bearing duplex stainless steel in nitric acid. *ISIJ International* 31(1991)2, pp. 216-222.
- [23] Johnson, E., Kim, Y-J., Chubley, L. & Gleeson, B. Initial phase transformation diagram determination for the CD3MN cast duplex stainless steel. *Scripta Materialia* 50(2004)10, pp. 1351-1354.
- [24] Charles, J. Corrosion Resistance Properties. Chapter 2 in: Alvarez-Armas, I & Degallaix-Moreuil, S. Duplex Stainless Steels. UK 2009, ISTE Ltd. pp. 47-114.
- [25] Kim, Y-J., Chubley, L. & Gleeson, B. Determination of Isothermal Transformation Diagrams dor Sigma-Phase Formation in Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN. *Metallurgical and Materials Transactions A* 35A(2004), pp. 3377-3386.
- [26] Blair, M. Cast Stainless Steels. In: ASM Handbook: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. Volume 1, 4. edition. 1990 ASM International. pp. 908-929.
- [27] Garin, J. & Mannheim, R. Sigma-phase precipitation upon industrial-like heating of cast heat-resistant steels. *Journal of Materials Processing Technology* 209(2009)7, pp. 3143-3148.
- [28] Elmer, J., Palmer, T. & Specht, E. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 38(2007)3, pp. 464-475.

- [29] Chen, T. & Yang, J. Effects of solution heat treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 311(2001)1-2, pp. 28-41
- [30] Pardal, J., Tavares, S., Cindra Fonseca, M., de Souza, J., Côrte, R. & de Abreu, H. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization* 60(2009)3, pp. 165-172.
- [31] Sieurin, H. & Sandström, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering A* 444(2007)1-2, pp. 271-276.
- [32] Duprez, L., de Cooman, B. & Akdut, N. Microstructural changes in duplex stainless steel during isothermal annealing. 6th World Duplex Conference & Expo, Venice, Italy Oct. 17-20 2000. Associazione Italiana di Metallurgia. pp. 355-365.
- [33] Ahn, Y. & Kang, J. Effect of Aging Treatments on Microstructure and Impact Properties of Tungsten Substituted 2205 Duplex Stainless Steel. *Material Science and Technology* 16(2000)4, pp. 382-388.
- [34] Calliari, I., Strafellini, G. & Ramous, E. Investigation of secondary phase effect on 2205 DSS fracture toughness. *Materials Science and Technology* 26(2010)1, pp. 81-86.
- [35] Wang, Y., Han, J., Wu, H., Yang, B. & Wang, X. Effect of sigma phase precipitation on the mechanical and wear properties of Z3CN20.09M cast duplex stainless steel. *Nuclear Engineering and Design* 259(2013), pp. 1-7.
- [36] Viherkoski, M., Huttunen-Saarivirta, E., Isotahdon, E., Uusitalo, M., Tiainen, T. & Kuokkala, V.-T. The effect of aging on heat-resistant cast stainless steels. *Materials Science & Engineering A* 589(2014)1, pp. 189-198.
- [37] ASTM A890 / A890M (-99). Standard Specification for Castings, Iron-Chromium-Nickel-Molybdenum Corrosion-Resistant, Duplex (Austenitic/Ferritic) for General Application. 2011, American Society for Testing and Materials.
- [38] Charles J. Composition and Properties of Stainless Steels. *Welding in the World* 36(1995), pp. 43-55.
- [39] Kuroda, T. Role of Secondary Austenite on Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Sensitized Duplex Stainless Steel Weldments. *Transactions of Joining and Welding Research Institute*. 23(1994)2, pp. 205-211.
- [40] SFS-EN 10088-2. Ruostumattomat teräkset. Osa 2: Yleiseen käyttöön tarkoitetut korroosionkestävät levyt ja nauhat. Tekniset toimitusehdot. Helsinki 2005. Suomen standardisoimisliitto. 63 s.
- [41] Ruostumattomat teräkset. 3. painos. Eripainos julkaisusta Muokatut teräkset, raaka-ainekäsikirja 2001. Helsinki 2004, Teknologiateollisuus Oy. 64 s.
- [42] Audouard, J. Uniform Corrosion. Chapter 8 in: Lacombe P., Barroux, B & Beranger, G. *Stainless Steels*. France 1993, Les Editions de Physique. pp. 255-301.

- [43] Nicholls, J. Corrosion Properties of Duplex Stainless Steels: General Corrosion, Pitting and Crevice Corrosion. Duplex Stainless Steels '94, Glasgow, UK, 13.-16.11.1994. 1994, TWI. Volume 3, paper KIII.
- [44] Schweitzer, P. Metallic Materials: Physical Mechanical and Corrosion Properties. USA 2003, CRC Press. 712 p.
- [45] Gooch, T. Corrosion Resistance of Welds in Duplex Stainless Steels. Duplex Stainless Steels '91, Beaune, France 28.-30.9.1991. France 1991, Les Éditions de Physique. Volume 1, pp. 325-346.
- [46] Kadry, S. Corrosion Analysis of Stainless Steel. European Journal of Scientific Research. 4(2008)22, pp 508-516.
- [47] Combarde, P. & Audouard, J. Duplex Stainless Steels And Localized Corrosion Resistance. Proceedings of the Duplex Stainless Steels '91 International Conference, Beaune Bourgogne, France, October 28-30, 1991. 1991, Cedex: Editions de Physique. p. 257.
- [48] British Stainless Steel Association. Calculation of pitting resistance equivalent numbers (PREN) [WWW]. [Viitattu 8.11.2011] Saatavissa: <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=111>
- [49] Sandvik Materials Technology. Pitting corrosion [WWW] [viitattu 9.11.2011] Saatavissa: <http://www.sandvik.com/sandvik/0140/internet/se01659.nsf/HandbookWeb/4D2F725116DAD2ABC1256B490043561E>
- [50] Outokumpu Stainless Avesta Research Centre. Duplex Stainless Steel [pdf] [viitattu 9.11.2011] Saatavissa: www.outokumpu.com/42257.epibrw
- [51] Sandvik Materials Technology. Sandvik SAF 2205 Hollow Bar [WWW] [viitattu 10.11.2011] Saatavissa: <http://www.sandvik.com/sandvik/0140/internet/se01598.nsf/cdatas/0CC3910CE001300CCA2569B8007B1BFE>
- [52] Munir, Z. Self-propagating High-temperature Synthesis. Buschow, K., Cahn, R., Flemings, M., Ilshner, B., Kramer, E., Mahajam, S. & Veyssière, P. (ed.). Encyclopedia of Materials: Science and technology. Oxford, 2001, Elsevier. pp. 8323-8327.
- [53] Yeh, C.-L. Combustion Synthesis: Principles and Application. Buschow, K., Cahn, R., Flemings, M., Ilshner, B., Kramer, E., Mahajam, S. & Veyssière, P. (ed.). Encyclopedia of Materials: Science and technology. Oxford, 2010, Elsevier. pp. 1-8.
- [54] Merzhanov, A. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. Journal of Materials Chemistry 14(2004)12, pp. 1779-1786.
- [55] Moore, J. & Feng, H. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction parameters. Progress in Materials Science 39(1995), pp. 243-273.

- [56] Lagerbom, J. & Tiainen, T. SHS-menetelmien ja SHS:n kaltaisten menetelmien käyttö metallien välisten yhdisteiden valmistuksessa. Tampere 1995, Tampereen teknillinen korkeakoulu, Materiaaliopin laitoksen raportteja 16/1995. 28 s.
- [57] Neubrand, A. Functionally Graded Materials. Buschow, K., Cahn, R., Flemings, M., Ilshner, B., Kramer, E., Mahajam, S. & Veyssi re, P. (ed.). Encyclopedia of Materials: Science and technology. Oxford, 2001, Elsevier. pp. 3407-3413.
- [58] Salmi, J., Keskinen, J., Sillanp  , H. & Ruuskanen, P. FG-materiaalien valmistus isostaattisella kuumapuristuksella ja SHS-menetelmällä. Espoo 1996, Vation tieteellinen tutkimuskeskus. VTT tiedotteita 1770. 36 s.
- [59] Sata, N. & Munir, Z. High Temperature Materials V. Johnson, W. & Rapp, R. (ed.). New Jersey, 1990, The Electrochemical Society. 99 p.
- [60] Salmi, J., Keskinen, J. & Lintula, P. FG-materiaalien valmistus ja käyttö: kirjallisuuskatsaus. Espoo 1994, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT tiedotteita 1594. 46 s.
- [61] Lintula, P. & Ruuskanen, P. Eksotermisten reaktioiden käyttö materiaalien ja tuotteiden valmistuksessa. Espoo 1994, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT tiedotteita 1607. 56 s.
- [62] Yasinskaya, G. The wetting of Refractory Carbides, Borides and Nitrides by Molten Metals. Powder Metallurgy and Metal Ceramics 5(1966)7, pp. 557-559.
- [63] Heikkinen, H. Titaanikarbidin ja rautaseosten kostutus. Diplomityö. Espoo 2009. Teknillinen korkeakoulu, Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta.
- [64] K  barsepp, J., Klaasen, H. & Annuka, H. Characterization of the Serviceability of Steel-bonded Hardmetals. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 12(1994)6, pp. 341-347.
- [65] Klaasen, H. K  barsepp, J. & Vainola, V. Abrasive Wear and Mechanical Properties of Carbide Composites. Materials Science 12(2006)1, pp. 53-55.
- [66] Terry, B. & Jones, G. Metal Matrix Composites: Current Developments and Future Trends in Industrial Research and Applications. Oxford 1990, Elsevier Advanced Technology. 154 p.
- [67] VTT:n News: New strategically important hard metal developed in Finland [WWW] [p  ivitetty 3.9.2013] [viitattu 1.1.2014] Saatavissa: http://www.vtt.fi/news/2013/03092013_exote.jsp?lang=en
- [68] Parashivamurthy, K., Kumar, R., Seetharamu, S. & Chandrasekharaiah, M. Review on TiC reinforced steel composites. Journal of Materials Science 36(2001)18, pp. 4519-4530.
- [69] Das, K., Bandyopadhyay, T. & Das S. A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites. Journal of Materials Science 37(2002)18, pp. 3881-3892.

- [70] Galgali, R. PhD thesis. Kharagpur 1995. Indian Institute of Technology.
- [71] Srivatsan, T., Annigeri, R. & Prakash, A. Tensile deformation and fracture behaviour of a toll-steel-based metal matrix composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 28(1997)4, pp 377-385.
- [72] Galgali, R., Ray, H. & Chakrabarti, A. Wear characteristics of TiC reinforced cast iron composites, Part 1 – Adhesive wear. *Materials Science and Technology* 14(1998)8, pp. 810-815.
- [73] Wood, J., Dinsdale, K., Davies, P. & Kellie, J. Production and properties os steel-TiC composites for wear applications. *Materials Science and Technology* 11(1995)12, pp. 1315-1320.
- [74] Terry, B. & Chinyamakobvu, O. In situ production of Fe-TiC composites by reactions in liquid iron alloys. *Journal of Materials Science Letters* 10(1991)11, pp. 628-629.
- [75] Doğan, Ö., Hawk, J. & Schrems, K. TiC-Reinforced Cast Cr Steels. *Journal of Materials Engineering and Performance* 15(2006)3, pp. 320-327.
- [76] Choi, Y., Baik, N., Lee, J., Hong, S. & Hahn, Y. Corrosion and wear properties of TiC/Ni-Mo composites produced by direct consolidation during a self-propagating high-temperature reaction. *Composites Science and Technology* 61(2001)7, pp. 981-986.
- [77] Panasyuk, A. & Umanskii, A. Interaction of Structural Components of a Composite Material Based on Titanium Carbide. *Poroshkovaya Metallurgiya* 26(1987)2, pp. 79-82.
- [78] Samsonov, G., Panasyuk, G., Kozina, G. & D'yakonova, L. Contact Reaction of Refractory Compounds with Liquid Metals, Part I: Reaction of Carbides of Subgroup-Iva Metals with Iron-Group Metals. *Poroshkovaya Metallurgiya* 11(1972)7, pp. 568-571.
- [79] Rokanopoulou, A. & Papadimitriou, G. Titanium carbide/duplex stainless steel (DSS) metal matrix composite coating prepared by the plasma transferred arc (PTA) technique: microstructure and properties. *Journal of Coatings Technology and Research* 8(2011)3, pp. 427-437.
- [80] Lagerbom, J., Lintunen, P., Ritvonen, T., Turunen, E., Kiviö, M., Väyrynen, P., Niittynen, L., Heikkinen, H., Rauta, V., Cingi, C., Niini, E., Holappa, L., Louhenkilpi, S., Orkas, J., Oksanen, V., Niemi, M., Tiusanen, J., Rissa, K., Keskiaho, K., Itävuori, E., Tiainen, T. & Lepistö, T. Valujen sula-lujiterajapintojen ymmärtäminen ja hallittujen FG-rakenteiden kehittäminen (SULA-TAJU). Tampere 2010, VTT. Loppuraportti. 216 s.
- [81] Tiusanen, J., Rissa, K., Ritvonen, T., Lagerbom, J., Keskiaho, K. & Lepistö, T. Characterization of functional gradient structures in duplex stainless steel castings. *Estonian Journal of Engineering* 15(2009)4, pp. 293-300.

- [82] Wu, Q., Li, W. & Zhong, N. Corrosion behavior of TiC particle-reinforced 304 stainless steel. *Corrosion Science* 53(2011)12, pp. 4258-4264.
- [83] Popoola, A., Obadele, B. & Popoola, O. Effect of TiC-particle distribution in AISI 304L stainless steel matrix 7(2012)3, pp. 1245-1252.
- [84] Lee, J., Euh, K., Oh, J. & Lee, S. Microstructure and hardness improvement of TiC/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation. *Materials Science and Engineering A* 323(2002)1-2, pp. 251-259.
- [85] Vander Voort, G. *Metallography, Principles and Practise*. New York 1984, AMS International. 752 p.